

**Untersuchung der heterogenen Reaktionen von
SO₂ und NO₂
mit mineralischen Oberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Thorsten Keil

geboren in Gelsenkirchen

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

Dezember 2015

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2002 bis Dezember 2006 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner am Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 07.12.2016

Gutachter:	Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner
	Prof. Dr. Mathias Ulbricht
Vorsitzender:	Prof. Dr. Eckhard Spohr

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	NO ₂ in der Atmosphäre	5
1.2	SO ₂ in der Atmosphäre	10
1.3	Mineralisches Aerosol in der Atmosphäre	11
2	Experimentelle Aufbauten und Grundlagen der Messmethoden	17
2.1	Knudsen-Zelle	17
2.1.1	Apparativer Aufbau der Knudsen-Zelle	18
2.1.2	Messprinzip unter gepulsten Gaseinlassbedingungen	24
2.1.3	Messprinzip unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen	29
2.1.4	Bestimmung der Reaktionsordnung	39
2.1.5	Bestimmung des Teilchenflusses in die Probenkammer	40
2.2	DRIFT-Spektroskopie	42
2.2.1	Apparativer Aufbau	43
2.2.2	Messprinzip	46
2.3	Ionenchromatographie	51
2.4	Verwendete Chemikalien	52
2.5	Probenvorbereitung, Probencharakterisierung und Referenzmessungen	54
2.5.1	Probenvorbereitung für die Messungen in der Knudsen-Zelle	54
2.5.2	Trocknung der Proben in der Knudsen-Zelle	56
2.5.3	Probenvorbereitung für die Messungen in der DRIFTS-Zelle	63
2.5.4	Charakterisierung der verwendeten Modelloberflächen	65
2.5.5	Überprüfung der Reinheit der verwendeten Gase	66
2.5.6	Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten	67
3	Ergebnisse und Diskussion	69
3.1	Kinetik der untersuchten heterogenen Reaktionen	69
3.1.1	Reaktion von SO ₂ mit α -Fe ₂ O ₃	71
3.1.2	Reaktion von SO ₂ mit Saharastaub	79
3.1.3	Reaktion von NO ₂ mit Saharastaub	84
3.1.4	Vergleich und Diskussion der Ergebnisse	86
3.2	Untersuchung der zeitabhängigen Aufnahme	97
3.2.1	Untersuchung der Aufnahme von SO ₂ auf α -Fe ₂ O ₃	99
3.2.2	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion von SO ₂ mit α -Fe ₂ O ₃	107
3.3	Produktstudien	112
3.3.1	Produkte in der Gasphase	112
3.3.2	Produkte auf der Probenoberfläche	114
3.4	Reaktionsmechanismus der Reaktion von SO ₂ mit α -Fe ₂ O ₃	120
4	Atmosphärisch-chemische Bedeutung der untersuchten Reaktionen	124

5	Zusammenfassung	127
6	Literatur	130
7	Anhang	142
7.1	Publikationsliste	142
7.2	Lebenslauf	145
7.3	Erklärung	147
7.4	Danksagung	148

1 Einleitung

Die Atmosphäre der Erde setzt sich aus einer Vielzahl an Gasen und Teilchen zusammen, von denen manche nützlich, andere dagegen schädlich sind. Lange bevor der Mensch das Feuer entdeckte und damit seinen Beitrag zum Verschmutzungsproblem leistete, war die Luft angefüllt mit Staub- und Meersalzpartikeln, Pollen, Bakterien, dem Rauch und den Gasen von Waldbränden, vulkanischen Auswurfmaterial und zahlreichen anderen Substanzen. Und bis zum heutigen Tag stammen die meisten dieser Materialien aus natürlichen Quellen.

Der allergrößte Anteil der Atmosphäre in Bodennähe besteht aus Stickstoff (78,08%) und Sauerstoff (20,94%) sowie dem Edelgas Argon (0,93%), Kohlendioxid (0,038%) und Wasserdampf (0,001 bis 1%). Diese Zusammensetzung ist für die Lebewesen von entscheidender Bedeutung und im Laufe der jüngeren Erdgeschichte bemerkenswert konstant geblieben. Alle anderen Gase in der Atmosphäre sind in deutlich geringerer Konzentration vorhanden und werden deshalb als Spurengase bezeichnet. Erstaunlicherweise werden die Eigenschaften der Atmosphäre und die in ihr ablaufenden chemischen Prozesse entscheidend von einer Vielzahl in ihr enthaltenen Spurengasen bestimmt. Obwohl diese nur in vergleichsweise kleinen Konzentrationen vorkommen, können sie aber auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften in vielerlei Hinsicht sehr wichtig werden.

Neben all den anderen Spurengasen steht besonders Ozon im Mittelpunkt des allgemeinen Interesses, da sein Vorkommen in der Stratosphäre („Ozonschicht“) für das Leben auf der Erde von entscheidender Bedeutung ist. Denn Ozon ist das einzige Gas in der Atmosphäre, welches die schädliche UV-B-Strahlung im Bereich von 210 bis 310 nm zu 95-97% absorbiert. Diese Strahlenart kann krankhafte Veränderungen der Zellen bei allen Lebewesen bewirken und ist an der Entstehung von Krebs beteiligt. Ozon hat aber nicht nur positive Auswirkungen auf die Umwelt, sondern auch negative Begleiterscheinungen. So stellt bodennahes Ozon durch seine reizende Wirkung auf die Atemorgane ein Problem dar. Es bildet zusammen mit den ebenfalls schädlichen Stickoxiden einen bedeutenden Teil des Sommersmogs, welcher besonders in den stark industrialisierten Gebieten auftritt. Die Stickoxide sind dabei eine Vorläufersubstanz bei der Ozonbildung.

Die Spurengase Stickstoffdioxid (NO_2) und Schwefeldioxid (SO_2) haben in der unteren Atmosphäre natürliche und anthropogene Quellen. Letztere gewannen mit Beginn der

Industrialisierung Anfang des letzten Jahrhunderts besonders in der nördlichen Hemisphäre zunehmend an Bedeutung. Der Einfluss dieser Schadstoffe auf das Klima unserer Erde ist vielfacher Natur. Über die Bildung von HNO_3 aus NO_2 und OH bzw. über dessen Rückgewinnung (Renoxifizierung der Atmosphäre) durch die photolytische HNO_3 -Spaltung greift NO_2 besonders in der oberen Troposphäre in den Ozonhaushalt ein. Die Folge ist eine Beeinflussung des anthropogenen Treibhauseffekts.

Unter dem Treibhauseffekt versteht man die Erwärmung der Atmosphäre und der Erdoberfläche aufgrund der Absorption und Re-Emission thermischer Strahlung durch klimawirksame Gase wie Wasserdampf, Kohlendioxid, Methan, Ozon, Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) oder Distickstoffoxid (Lachgas). Das Spurengas Kohlendioxid kann der Nutzung fossiler Brennstoffe zugeordnet werden, das Methan der Nahrungsmittelproduktion (Nassreisanbau und Rinderzucht), das Distickstoffoxid dem Düngemittelverbrauch und die FCKW der Verwendung als Kälte- und Aerosoltreibmittel. Diese Gase zeigen eine Proportionalität zur Bevölkerungszahl bzw. deren wirtschaftlicher Aktivität und spiegeln so eindeutig die anthropogene Aktivität wieder.

SO_2 kann in der Atmosphäre zu Schwefelsäure (H_2SO_4) oxidiert werden. Letztere kann aufgrund ihres sehr niedrigen Dampfdrucks durch Anlagerung weiterer Schwefelsäure- oder Wassermoleküle (homogene Nukleation) oder durch Anlagerung an natürliche, atmosphärische Ionen (ioneninduzierte Nukleation) eine Aerosol-Neubildung bewirken. Aber auch das Wachstum präexistenter Aerosole kann durch die Aufnahme von SO_2 bzw. NO_2 unter Bildung von Sulfat bzw. Nitrat an der Aerosoloberfläche entscheidend beeinflusst werden. Insbesondere können auf diese Weise auch Wolkenkondensationskeime (cloud condensation nuclei, CCN) entstehen. Die damit einhergehende Änderung der Aerosol-Absorptions- und Streueigenschaften verändert somit auch diese Eigenschaften der Atmosphäre. Des Weiteren können zunächst hydrophobe Aerosole wie z.B. Mineralstaub oder Ruß durch die Aufnahme von NO_2 , HNO_3 , SO_2 und H_2SO_4 "aktiviert" werden, d.h. sie werden unter Bildung von (sehr löslichem) Nitrat bzw. Sulfat hydrophil. Auf diese Weise können sie gegebenenfalls sogar zu Wolkenkondensationskeimen anwachsen. Schließlich tragen SO_2 bzw. NO_2 über die Bildung von Sulfat bzw. Nitrat durch nasse und trockene Deposition entscheidend zum sauren Regen bei. Der SO_2 - (bzw. H_2SO_4 -) Anteil an der Acidität des Niederschlags beträgt ca. 83%, der des HNO_3 hingegen nur etwa 12% (Bliefert 1997).

Aerosolpartikel spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphäre. Sie haben wegen der Absorption und Streuung der auf der Erde einwirkenden Wärmestrahlung einen direkten

Einfluss auf die Strahlungsbilanz. So können sie entweder einfallendes Sonnenlicht zurück in den Weltraum streuen (z.B. Sulfataerosole), was zu einer Abkühlung der Atmosphäre führt, oder einfallendes Licht absorbieren (z.B. Rußpartikel) und die aufgenommene Energie an die Atmosphäre abgeben, was somit zu einer Erwärmung führt. Neben der direkten Wirkung können Aerosolpartikel auch als Kondensationskeime für Wolken dienen und so durch ihre indirekte Wirkung das Erdklima beeinflussen (Charlson et al. 1992, Kiehl 1999).

Aerosole entstehen in einer Vielzahl von Prozessen, von denen das Seesalzaerosol und das Mineralstaubaerosol die größten globalen Quellen besitzen. Andere wichtige Prozesse sind die Verbrennung organischen Materials, bei dem Ruß- und Aschepartikel freigesetzt werden. Ebenfalls signifikant sind industrielle Prozesse, bei denen große Mengen Staub, Metalloxide und Ruß emittiert werden. Aus gasförmigen Vorläufersubstanzen können Partikel in der Atmosphäre gebildet werden (sekundäre Aerosolbildung). Die wichtigsten Komponenten sind Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und –nitrat, sowie sekundäres organisches Aerosol (Liu et al. 2000, Hughes et al. 1999). In der folgenden Tabelle sind die Quellstärken von verschiedenen Aerosole dargestellt.

Tabelle 1.1: Geschätzte globale Aerosol-Quellstärken nach (Georgii et al. 1999)

Aerosol	Quellstärke [Tg pro Jahr]
Mineralisches Aerosol	2000 – 5000
Seesalzaerosol	1000 – 2000
Sekundäres Aerosol	145 – 555
Summe aller anthropogenen Aerosole	240 – 550

Die Chemie der Atmosphäre wird nicht nur durch Reaktionen in der Gasphase bestimmt, sondern auch durch heterogene Reaktionen, das heißt Reaktionen, an denen Stoffe in der Gasphase und Stoffe in der flüssigen oder festen Phase beteiligt sind. Die wohl bekanntesten heterogenen Reaktionen in der Atmosphäre sind die Reaktionen an polaren Stratosphärenwolken, die jeden Winter zu einer starken Ausdünnung der Ozonschicht über der Antarktis führen. Verschiedene chemische Reaktionen von Gasen mit Aerosolpartikeln sind entdeckt worden, die zum Teil einen Einfluss auf das Photooxidantienbudget der Atmosphäre haben können (Ravishankara 1997, Finlayson-Pitts 2000, Gard et al. 1998). Heterogene Reaktionen von Spurengasen, wie z.B. Ozon, Stickstoffoxidverbindungen,

Schwefeloxidverbindungen oder auch Radikale an Partikeloberflächen können deren Hygroskopizität und damit das Partikelwachstum und die Lebensdauer beeinflussen.

Eine Oberfläche für solche heterogenen Prozesse in der Troposphäre bietet Mineralstaub. Jährlich werden schätzungsweise 2000 – 5000 Tg Mineralstaub aus Wüsten und wüstenähnliche Gebiete in die Atmosphäre eingebracht (Schütz 1987, Tegen und Fung 1994, Jonas und Rhode 1995). Er ist in der Atmosphäre sehr präsent und ca. 33% der kontinentalen Erdoberfläche sind potentielle Quellregionen für Mineralstaub. Je nach Partikelgröße und meteorologischen Bedingungen kann dieser Staub über mehrere Tausend Kilometer (Bauer et al. 2004) und in einer Höhe von bis zu 8 Kilometern (Jaenicke 1993) transportiert werden. Auf diese Weise erreicht der Staub mit Schadstoffen belastete Regionen, wo dann heterogene Reaktionen auf seiner Oberfläche stattfinden können. Des Weiteren können verschmutzte Luftmassen in Wüstenregionen transportiert werden und dort mit Mineralstaub reagieren. Die Aufnahme von NO_2 bzw. SO_2 am Mineralstaub bewirkt unter anderem eine Umverteilung globaler Nitrat- bzw. Sulfat-Konzentrationen, da deren Lebensdauer, gebunden am Staub, deutlich erhöht ist gegenüber der $\text{NO}_2(\text{g})$ - bzw. $\text{SO}_2(\text{g})$ -Lebensdauer. Auf diese Weise können an den Staub gebundene Schadstoffe auch industrieferne, unverschmutzte Regionen erreichen. In Feldstudien wurde innerhalb von Staubwolken teilweise die komplette Entfernung von Salpetersäure (HNO_3) beobachtet (Umann et al. 2005, Hanke et al. 2003).

Da die Stickoxidchemie stark den Ozonhaushalt der Troposphäre beeinflusst, beobachteten de Reus et al. (2000), mit der Entfernung von reaktivem Stickstoff aus Luftmassen zusammenhängend, auch Abnahmen in der Ozonkonzentration von bis zu 50%. Außerdem wurden in Feldstudien Nitrat- und Sulfatbildung auf gealterten Aerosolpartikeln beobachtet, was auf heterogene Reaktionen schließen lässt (Song et al. 2005, Laskin et al. 2005, Jordan et al. 2003). Modellstudien zeigten, dass heterogene Reaktionen auf Mineralstaub zu einer Reduktion von NO_x -Konzentrationen um bis zu 100% führen könnten, was den photochemischen Oxidationszyklus beeinflusst und zu einer Abnahme der Ozonkonzentration um 5 – 10% in der Nähe von Mineralstaubquellregionen führen kann (Zhang et al. 1994, Dentener et al. 1996, Bauer et al. 2004).

Ein wichtiger Parameter für diese Modellstudien ist der Aufnahmekoeffizient γ , welcher ein Maß für die Effektivität einer Senke durch eine heterogene Reaktion ist. In Modellstudien wird immer wieder betont, dass dieser Aufnahmekoeffizient eine der größten Unsicherheiten bei den Simulationsrechnungen darstellt. Es ist also wichtig, diese heterogenen Reaktionen unter kontrollierten und, soweit möglich, atmosphärenrelevanten

Bedingungen im Labor zu studieren. Mit solchen Untersuchungen der Reaktionen zwischen NO_2 - bzw. SO_2 mit Mineralstaub befasst sich die vorliegende Arbeit.

1.1 NO_2 in der Atmosphäre

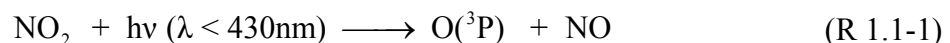
Die Stickstoffoxide NO und NO_2 spielen eine wichtige Rolle in der Chemie der Troposphäre. Am Tag können sie in wenigen Minuten ineinander umgewandelt werden. Die Summe aus NO und NO_2 wird als NO_x zusammengefasst. Die Stickstoffoxide beeinflussen die Bildung von troposphärischem O_3 und kontrollieren die OH -Radikal-Konzentration, dem wichtigsten Oxidationsmittel in der Troposphäre (Hernandez 1996, Zellner 1999). Daher ist es von hoher Bedeutung, die Quellen und den Verbleib von NO_x und seine möglichen Reaktionsmechanismen in der Atmosphäre zu kennen.

Die Hauptquelle für NO_x stellt die Verbrennung fossiler Kraftstoffe dar. Weitere Quellen sind die Freisetzung durch biologische Prozesse im Boden, die Verbrennung von Biomasse, die sowie die Entstehung durch Gewitter. Die wichtigsten NO_x -Quellen sind in der folgenden Tabelle 1.2 aufgeführt.

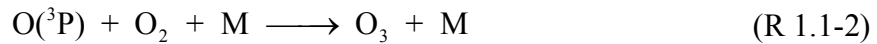
Tabelle 1.2: Geschätzte globale NO_x -Quellstärken nach Seinfeld und Pandis (1998)

Quelle	Masse [Tg pro Jahr]	Quellgebiet
Verbrennung fossiler Kraftstoffe	24	Erdoberfläche
Freisetzung aus dem Erdreich	12	Kontinentale Oberfläche
Verbrennung von Biomasse	8	Tropische Erdoberfläche
Blitze	5	Freie Troposphäre
Oxidation von NH_3	3	Troposphäre
Flugverkehr	0,5	6-12 km
Transport aus der Stratosphäre	0,1	Freie Troposphäre

Die Bedeutung von NO_2 ergibt sich vor allem aus der Tatsache, dass mit der NO_2 -Photolyse der nahezu einzige Reaktionsweg beginnt, welcher zur Bildung von troposphärischem Ozon führt (Finlayson-Pitts und Pitts 1986).



Das bei der Photolyse gebildete Sauerstoffatom reagiert mit Luftsauerstoff zu Ozon, wobei ein dritter Stoßpartner M, in der Regel Stickstoff oder Sauerstoff, die überschüssige Energie aufnimmt.

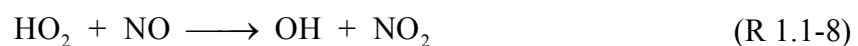
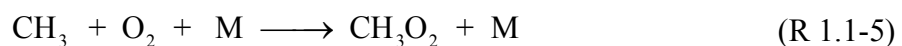
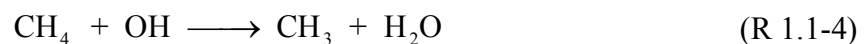


Das so entstandene NO kann dann mit O₃ wieder zu NO₂ reagieren.

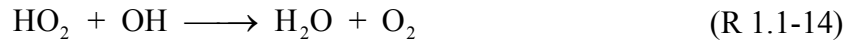
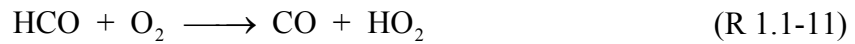


Durch den dargestellten Kreislauf, dessen Gleichgewicht am Tage innerhalb ca. einer Minute eingestellt ist (Jacob 2000a), können NO und NO₂ ineinander umgewandelt werden. Durch diesen Kreislauf wird die Netto-Ozonkonzentration allerdings nicht verändert. Wird jedoch NO durch einen andere oxidierende Spezies wie HO₂ und RO₂ in NO₂ umgewandelt, wird Reaktion 1.1-3 umgangen und kein Ozon verbraucht. Somit findet eine Netto-Ozonproduktion statt.

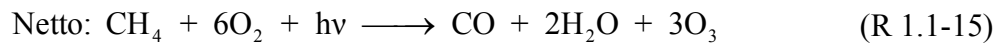
Für eine Ozonproduktion muss also NO im Überschuss in NO₂ überführt werden ("NO₂-Pumpe"). Dies geschieht in der Troposphäre häufig über folgenden Mechanismus: Kohlenwasserstoffe werden durch das OH-Radikal am Ende einer längeren Reaktionskette zu CO₂ oxidiert, wobei unter anderem ein H-Atom oder ein organischer Rest R entsteht. Letztere reagieren mit O₂ zu HO₂ bzw. RO₂, welche schließlich die NO-Oxidation bewirken. Dies sei am Beispiel der Methan-Oxidation demonstriert, bei der auf dem Weg zum CO₂ gleich mehrere NO₂ bzw. HO₂ produziert werden, die letztlich weiter zu O₃ reagieren:



Aber auch das produzierte Formaldehyd (HCHO) kann weiter zu Ozon reagieren:



Das so entstandene NO_2 wird über Gleichungssystem R 1.1-1 – 1.1-2 in 3O_3 überführt.



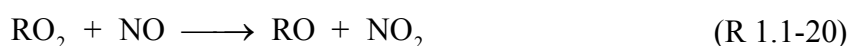
Natürlich ist dies nur eine modellhafte Reaktionskette. Das HO_2 in R 1.1-14 kann mit NO zu NO_2 reagieren und damit weiteres Ozon bilden (R 1.1-13). Andererseits kann HO_2 aber auch direkt mit O_3 reagieren und somit Ozon zerstören anstatt zu bilden ($\text{HO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}_2 + \text{OH}$). Dies hängt ganz entscheidend von dem Verhältnis NO/O_3 ab. Bei Verhältnissen kleiner als etwa 1 : 5000 überwiegt die Reaktion mit Ozon (Roedel 2000). Schließlich kann auch das produzierte CO mit dem Hydroxyl-Radikal zu $\text{CO}_2 + \text{H}$ reagieren, wodurch letztlich wieder HO_2 entsteht.

Allgemein lässt sich die Ozonproduktion folgendermaßen formulieren:

Ozonproduktion:



NO_2 – Regeneration (NO_2 – Pumpe):

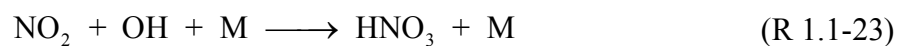


Zur Ozonbildung wird NO_x also nur katalytisch benötigt. Erst in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen wird effektiv Ozon gebildet. Dies erklärt z.B. auch die weniger starke Ozon-Zunahme in Ballungsgebieten im Vergleich zu ländlichen und Reinluftgebieten (Bliefert 1997).

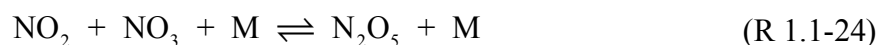
Die Hydroxylradikale entstehen primär durch folgende Reaktionen:



Der Zyklus zwischen NO und NO₂ wird unterbrochen, wenn eine der beiden Spezies entfernt wird. Tagsüber wird NO₂ durch die Reaktion mit OH-Radikalen in HNO₃ umgewandelt:



Aber auch in der Nacht kann NO₂ mit NO₃ zu N₂O₅ reagieren. Am Tage kann diese Reaktion nicht stattfinden, da NO₃ innerhalb von 10 Sekunden zurück zu NO₂ photolysiert wird (Jacob, 2000b).



Das Nitrat-Radikal NO₃ wird durch die Reaktion von NO₂ mit O₃ gebildet.

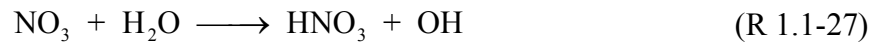


Nachts stellt die Hydrolyse von N₂O₅ auf Aerosol-Oberflächen die wichtigste HNO₃-Quelle dar.

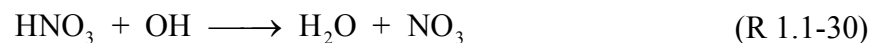


In HNO₃-armen Regionen wie der oberen Troposphäre oder der Stratosphäre geht das so gebildete, gelöste HNO₃ fast vollständig in die Gasphase über (Seinfeld und Pandis 1998).

Weitere HNO_3 -Quellen liegen in der Hydrolyse von NO_3 sowie in der Reaktion von NO_3 mit organischen Verbindungen.

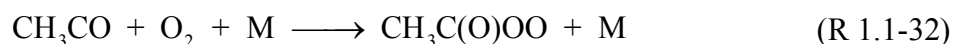
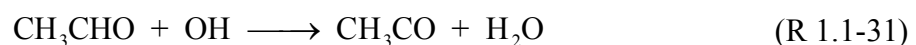


Die Hauptsenke für das sehr wasserlösliche HNO_3 sowohl in der unteren Troposphäre als auch besonders in der planetaren Grenzschicht, aufgrund des hohen Wasserdampf- bzw. Aerosolgehalts, liegt in der feuchten bzw. trockenen Deposition. In bewölkten Luftmassen ist die HNO_3 -Lebensdauer <1 Tag. In trockenen Luftmassen wird die Lebensdauer in erster Linie über die HNO_3 -Photolyse, aber auch über die Reaktion mit OH-Radikalen und über die trockene Deposition bestimmt. Sie ist hier von der Größenordnung Wochen bis 1 Monat (Brasseur et al. 1999).



HNO_3 ist generell die wichtigste NO_x - Reservoirspezies in der oberen Troposphäre (Schultz et al. 2000).

Eine weitere wichtige NO_x -Reservoirspezies ist Peroxyacetylnitrat (PAN). Es wird durch folgende Reaktionsfolge gebildet.

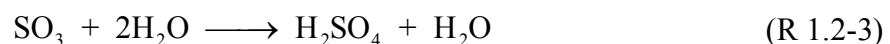
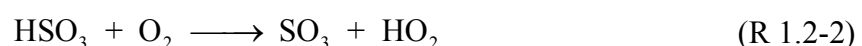
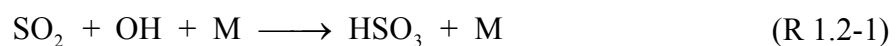


PAN kann thermisch oder photolytisch wieder in NO_2 und $\text{CH}_3\text{C(O)OO}$ zerfallen. Es hat bei 30°C eine Lebensdauer von ca. 9 Stunden und bei -20°C von 100 Tagen, die Halbwertszeit ist also stark temperaturabhängig (DeMore et al. 1997).

1.2 SO₂ in der Atmosphäre

Schwefeldioxid (SO₂) wird einerseits direkt in die Atmosphäre eingebracht, andererseits entsteht es dort über die Reaktion reduzierter Schwefelverbindungen mit dem Hydroxyl-Radikal OH oder photolytisch. Damit ist SO₂ sowohl ein primäres als auch ein sekundäres Spurengas in der Atmosphäre. Die Hauptquellen auf der nördlichen Hemisphäre sind anthropogenen, auf der südlichen hingegen natürlichen Ursprungs. Der anthropogene Anteil stammt zu etwa 80% (140 Tg/Jahr) aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Die weiteren SO₂-Quellen liegen im Vulkanismus (10%), in der Verbrennung von Biomasse (2%) und in der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen aus dem Ozean (DMS, Dimethylsulfid aus Phytoplankton) (Lovelock et al. 1972; Bradshaw et al. 2000; Seinfeld und Pandis 1998).

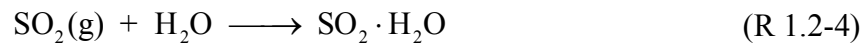
Etwa die Hälfte des atmosphärischen SO₂ wird über OH-Radikale zu Schwefelsäure und Sulfat oxidiert. Die andere Hälfte wird überwiegend in der planetaren Grenzschicht durch trockene bzw. nasse Deposition aus der Atmosphäre ausgeschieden, wobei die nasse Deposition aufgrund der eher kleinen SO₂-Wasserlöslichkeit nicht dominant ist. Die mittlere Lebensdauer aufgrund dieser Prozesse liegt bei 1 - 4 Tagen (Roedel 2000). In der Stratosphäre und der oberen Troposphäre wird SO₂ über den so genannten Stockwell-Calvert-Mechanismus in gasförmige Schwefelsäure umgewandelt (Stockwell und Calvert 1983, Reiner und Arnold 1993, 1994):



Die so produzierte gasförmige Schwefelsäure wird zu etwa gleichen Anteilen heterogen aus der Atmosphäre über die Anlagerung an präexistenten Aerosolen oder an Wassertröpfchen entfernt. Die andere Hälfte steht der homogenen Nukleation zur Verfügung. Über die homogene-heteromolekulare Nukleation von H₂SO₄(g) mit Wasserdampf wird die Bildung und das Wachstum von Aerosolen in der Atmosphäre entscheidend beeinflusst. Der Grund dafür liegt in dem kleinen Sättigungsdampfdruck der Schwefelsäure. Denn ein verminderter Sättigungsdampfdruck erniedrigt die zur Tröpfchenbildung benötigte Aktivierungsenergie. Über dem binären Flüssigphasen-System H₂SO₄ / H₂O ist der Dampfdruck sogar noch niedriger. Der Sättigungsdampfdruck ist

außerdem stark temperaturabhängig, weshalb die Aerosolbildung über die homogene H_2SO_4 -Nukleation besonders gut in der oberen Troposphäre (dort herrschen Temperaturen um 220 K) funktioniert.

Zusätzlich zu dieser Gasphasenoxidation kann SO_2 auch in der flüssigen Phase (Wasser- oder Wolkentröpfchen) oxidiert werden.



Das aus SO_2 entstandene Hydrogensulfit (HSO_3^-) bzw. Sulfit (SO_3^{2-}) kann mit Oxidantien wie H_2O_2 , O_3 oder Fe^{3+} -Ionen zu Hydrogensulfat (HSO_4^-) oxidiert werden:



Auch über diese Reaktion wird einerseits der Dampfdruck über dem Partikel gesenkt, wodurch Aerosolwachstum möglich wird. Andererseits ändern sich über die Sulfataufnahme auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Aerosole.

1.3 Mineralisches Aerosol in der Atmosphäre

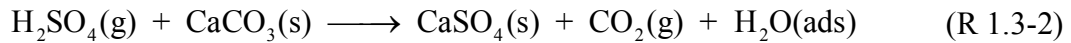
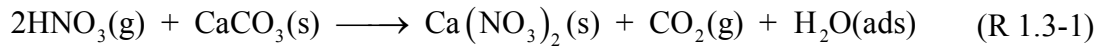
Mineralstaub ist generell eine Bezeichnung für feine Partikel, die mineralischen Ursprungs sind. Sie bilden sich an der Erdoberfläche aufgrund von Gesteinsverwitterungen und Erosionsprozessen und werden durch Windkraft in die Atmosphäre eingetragen. Ein Drittel der totalen kontinentalen Erdoberfläche sind potentielle Quellregionen für Mineralstaub. Jährlich werden 2000 – 5000 Tg Mineralstaub aus Wüsten oder wüstenähnlichen Regionen wie der Sahara, der Sahelzone, oder ostasiatischen Wüsten in die Atmosphäre emittiert. Das entspricht 30 - 50% der troposphärischen Aerosolkonzentration (Schütz 1987, Tegen und Fung 1994, Jonas und Rhode 1995). Dabei wird im Frühling und im Sommer mehr Mineralstaub als im Winter und Herbst produziert (Husar et al. 1997). Mineralstaub wird allerdings nicht nur natürlich durch Winderosion produziert, sondern auch durch menschliche Aktivitäten, wie ungeeignete Landarbeit, Abholzen und Überweidung. Dies kann zu einer immer größer werdenden Verwüstung von Land führen (Tegen und Fung

1994). Schätzungen gehen davon aus, dass wenigstens 50% der Aerosolbildung auf anthropogen gestörte Oberflächen zurückzuführen ist (Tegen und Fung 1995).

Abhängig von ihrer Größe, können die Mineralstaubpartikel über hunderte von Kilometern weit transportiert werden und lassen sich so auch noch weit entfernt von ihrem Entstehungsort nachweisen. So kann in der Sahara aufgewirbelter Staub über tausende von Kilometern bis nach Nordamerika (Gatz und Prospero 1996, Savoie und Prospero 1982) oder auch Südamerika (Prospero et al. 1981, Swap et al. 1992) transportiert werden. Mit einer Transportzeit nach Amerika von ca. einer Woche (Husar et al. 1997) wird Saharastaub fast täglich über den Atlantik transportiert (Herman et al. 1997). Schätzungen zufolge werden 51 Tg/Jahr Mineralstaub aus der Sahel-Zone/Sahara auch nach Europa und in den Mittelmeerraum transportiert (Guelle 1998). Staub aus zentralasiatischen Wüsten kann bis zu den nördlichen pazifischen Inseln transportiert werden (Duce 1995). Mineralstaubwolken, die in asiatischen Wüsten entstehen, sind weniger häufig und auf den Frühling beschränkt. Es dauert ca. 1-2 Wochen, bis asiatischer Staub über den Nordpazifischen Ozean transportiert wird (Uematsu et al. 1983). In Staubböden werden Partikel, die kleiner als $10\text{ }\mu\text{m}$ sind, sehr schnell durch die planetare Grenzschicht bis in die freie Troposphäre hinauf transportiert. In der Regel erreichen sie dann Höhen zwischen 5 und 7 km (Prospero et al. 1981), wo sie atmosphärische Lebenszeiten bis zu Wochen haben können (Prospero 1999). Meistens jedoch werden sie durch feuchte Deposition oder gravitationsbedingte Sedimentation aus der Atmosphäre innerhalb von 10 Tagen entfernt (Prospero 1979).

Die chemische Zusammensetzung des Mineralstaubes, vor allem von frischem Mineralstaub, spiegelt die Zusammensetzung der Erdkruste wieder. Hauptbestandteile sind dabei Quarz (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Eisenoxid (Fe_2O_3), Kalziumcarbonat (CaCO_3) und Kalziumoxid (CaO) (siehe auch Abbildung 2.15). Unter atmosphärischen Bedingungen liegen die Oxide teilweise als Hydroxide vor, wie z.B. Al_2O_3 als $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ (Georgii und Warneck 1999).

Im Gegensatz zu frischem Mineralstaub werden bei älterem Mineralstaub höhere Konzentrationen an Sulfat und Nitrat gefunden. Karbonat lässt sich nur noch in Spuren nachweisen (Carmichael et al. 1996). Nukleationsprozesse können die Änderung in der chemischen Zusammensetzung des Mineralstaubes allerdings nicht erklären. Vielmehr wird angenommen, dass diese Änderungen durch heterogene Reaktionen von Spurenstoffen, wie HNO_3 oder H_2SO_4 , verursacht werden (Georgii und Warneck 1999).



Diese Reaktionen können nicht nur die zunehmenden Sulfat- und Nitratgehalte bei Alterung erklären, sondern führen auch zu einer Erniedrigung des pH-Wertes der Aerosole. Mineralisches Aerosol hat vielfältige Wirkungen auf die Atmosphäre und das Ökosystem. Eine der wichtigsten ist zweifellos der Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre. Mineralstaub kann Licht im ultravioletten, im sichtbaren und im infraroten Bereich absorbieren. Je nach Streu- und Absorptionseigenschaften des Staubs, Höhe der Staubschicht und der Albedo der Medien unter der Staubschicht kann der Mineralstaub zur Erwärmung bzw. Kühlung der Erdoberfläche bzw. der Atmosphäre beitragen (Tegen und Fung 1995, Sokolik und Toon 1996). Sulfatanreicherungen auf der Mineralstauboberfläche können diesen zu effektiven Wolkenkondensationskeimen (cloud condensation nuclei, CCN) anwachsen lassen (Levin et al. 1996, Dentener et al. 1996). Dadurch ändern sich aber auch die globale, mittlere Wolken- bzw. Tröpfchenverteilung, die Lebensdauer von Wolken oder die optischen Eigenschaften von Wolken (Charlson et al. 1992). Schließlich kann es infolge der häufigeren CCN zu einer geringeren Koaleszenz von Tröpfchen und damit zu weniger Niederschlag kommen (Rosenfeld et al. 2001).

Obige (natürliche) Prozesse und Einflüsse des Mineralstaubs auf das Klima der Erde können infolge heterogener Reaktionen mit atmosphärischen Spurengasen auf der Mineralstaub-Oberfläche beeinträchtigt werden. Insbesondere in Gebieten großer (anthropogener) Emissionen spielen solche Reaktionen eine Rolle.

Aus Feldmessungen und Laboruntersuchungen gibt es zahlreiche Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen Mineralstaub und Stickoxid- bzw. Schwefeloxidverbindungen.

Anhand von Daten einer Flugzeugmessung, bei der festgestellt wurde, dass Mineralstaub in der oberen Troposphäre im Frühling präsent ist, behaupten Tabazadeh et al. (1998), dass globale Modelle die HNO_3 -Konzentrationen in der oberen Troposphäre insbesondere im Frühling und Sommer überschätzen, da Mineralstaub eine wichtige Senke für HNO_3 darstellt. Weitere Feldmessungen bestätigen den teilweise kompletten Verlust an HNO_3 aus analysierten troposphärischen Luftmassen während Staubstürmen (Hanke et al. 2003, Umann et al. 2005, Tang et al. 2004).

Umann et al. (2005) haben weiterhin festgestellt, dass außerdem die Ozonkonzentration um 30% abnimmt. Dabei spielt die direkte Ozonaufnahme auf Mineralstaub nur eine geringe Rolle, vielmehr die Entfernung von HNO_3 als Quelle für Ozonvorläufermoleküle ist dafür verantwortlich. Auch de Reus et al. (2000) beobachteten eine Ozonabnahme von 60 ppbv oberhalb der Staubwolke auf 30 ppbv innerhalb der Staubwolke. Die Ozonabnahme wurde auf die Aufnahme von HNO_3 , N_2O_5 und NO_3 auf Mineralstaub zurückgeführt.

Des Weiteren wurden in diversen Feldstudien Nitrat und Sulfat auf gealterten, von der Quellregion wegtransportierten Mineralstaubpartikeln detektiert, dies lässt laut Galy-Lacaux et al. (2000), Jordan et al. (2003), Kouyoumdjian und Saliba (2006), Laskin et al. (2005), Ooki und Uematsu (2005), Song und Carmichael (2001) und Song et al. (2005) Rückschlüsse auf heterogene Reaktionen auf Mineralstaubpartikeln zu.

Viele Arbeitsgruppen haben sich auch im Labor mit der Untersuchung von heterogenen Reaktionen von Mineralstäuben mit atmosphärisch relevanten Spurengasen beschäftigt. Viele Forschergruppen, Underwood (2000, 2001), Usher (2002), Ullerstam (2002, 2003), Adams (2005), Huxiong (2009), Kolb (2010), Harris (2012), Qingxin (2012) haben sich speziell mit der Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten beschäftigt. Zwar sind sich die verschiedenen Forschungsgruppen einig, dass eine Wechselwirkung zwischen den Spurengasen und dem Mineralstaub stattfindet, allerdings herrscht über die Effizienz der Aufnahmen noch keine Einigkeit. Die im Labor gemessenen Aufnahmekoeffizienten weichen oft um mehrere Größenordnungen voneinander ab.

Die Erkenntnisse, die man aus diesen sämtlichen Labor- und Feldstudien zieht, finden ihre Anwendung in Modellrechnungen, die den Einfluss der heterogenen Reaktionen auf die Troposphärenchemie genauer simulieren können.

Die möglichen Auswirkungen der heterogenen Reaktionen von Mineralstaub und Stickoxiden sowie gasförmiger Schwefelverbindungen wurden auf globaler Ebene zuerst von Zhang et al. (1994) untersucht. Anhand ihres box-Models sagten sie unter den Bedingungen eines ostasiatischen Staubsturms voraus, dass der Großteil des Nitrats auf Staubpartikeln am Tag durch die Aufnahme von HNO_3 (96%) und NO_3 (4%) und in der Nacht durch Aufnahme von NO_3 (42%), N_2O_5 (41%) und HNO_3 (17%) gebildet wird. Durch die Aufnahme von NO_y auf Mineralstaub wird die NO_y -Konzentrationen herabgesetzt und dadurch die Ozonkonzentrationen um bis zu 25% reduziert.

Das dreidimensionale Transportmodell von Dentener et al. (1996) simuliert den Einfluss von Mineralstaub auf die Chemie der Troposphäre. Sie kamen unter anderem zu dem

Ergebnis, dass über 90% des gesamten Nitrats über den wichtigsten Mineralstaubquellregionen aus Nitrat auf Mineralstaub besteht. In vielen Regionen beider Hemisphären ist das Verhältnis zwischen Nitrat auf Staub und dem gesamten Nitrat größer als 0,4. Das bedeutet, dass in großen Teilen der Erde mehr als 40% des gesamten in der Atmosphäre vorhandenen Nitrats mit mineralischen Aerosolen assoziiert sind. Des Weiteren berechneten sie, dass die Aufnahme von NO_y und die Aufnahme von Ozon selbst (mit einem Aufnahmekoeffizienten von $5 \cdot 10^{-5}$) die Ozonkonzentration in einem jährlichen Durchschnitt um 8% reduzieren könnte.

Von Phadnis und Carmichael (2000) wurden zwei Staubstürme in China im Mai 1987 mit einem regionalen dreidimensionalen Modell untersucht. Sie kamen unter anderem zu dem Ergebnis, dass eine Nitrat- oder Sulfatbeschichtung auf ursprünglich trockene und hydrophobe Partikel, diese Partikel in hydrophile Partikel verwandelt. Diese beschichteten Partikel können eher Wasser aufnehmen und somit auch die HNO_3 - und NO_2 -Aufnahme fördern. Das Verhältnis von Nitrat auf Staub und dem gesamten Nitrat in Windrichtung von den Quellregionen beträgt über dem Kontinent 0,6 - 0,9 und über dem Pazifik 0,1 - 0,4. Außerdem ermittelten die Simulationen, dass die Ozonkonzentration in der Grenzschicht um 5 - 10% gesunken ist.

Auch in der Modellstudie von Bauer et al. (2004) wird eine globale Ozonabnahme durch heterogene Reaktionen von 5% in Übereinstimmung mit gemessenen Daten beschrieben. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die direkte Aufnahme von Ozon auf Mineralstaub keinen wesentlichen Beitrag zur Ozonabnahme leistet. Der wichtigste Grund für die Ozonabnahme ist die Aufnahme von HNO_3 auf Mineralstaub. Im globalen Mittel werden 35% der HNO_3 entfernt, was einen signifikanten Verlust an Stickstoff Reservoirspezies darstellt und zu einer Reduktion in der Ozonproduktion führt. Weniger als ein Prozent des troposphärischen Ozons geht durch Aufnahme von N_2O_5 und NO_3 verloren. Es wird die These aufgestellt, dass Mineralstaub das wichtigste Aerosol sei, das die Ozonchemie der Troposphäre beeinflusst.

Weitere Modellstudien, die heterogene Reaktionen von Spurengasen, wie beispielsweise verschiedene NO_y Spezies und SO_2 , auf Mineralstaub berücksichtigen, sind die Studien von Liao et al. (2003), Liao und Seinfeld (2005), Bian und Zender (2003), Ammann und Pöschl (2007) und Pöschl et al. (2007). In den erwähnten Modellstudien wird jedoch immer wieder betont, dass eine der größten Unsicherheiten in den Simulationen Aufnahmekoeffizienten auf Mineralstaub seien. Insofern ist es wichtig, solche Reaktionen unter kontrollierten und, soweit möglich, atmosphärenrelevanten Bedingungen weiter zu

studieren. Mit solchen Untersuchungen in Hinsicht auf Reaktionen zwischen NO_2 - bzw. SO_2 mit natürlichem, bzw. synthetischen Mineralstaub befasst sich die vorliegende Arbeit.

2 Experimentelle Aufbauten und Grundlagen der Messmethoden

In dieser Arbeit wurden die heterogenen Reaktionen von Schwefeldioxid (SO_2) und Stickstoffdioxid (NO_2) mit Modellsubstanzen atmosphärischer mineralischer Partikel untersucht. Vom atmosphärischen Standpunkt aus betrachtet ist es zwar wichtig, einen natürlichen Mineralstaub als natürlich vorkommende Komponente zu untersuchen, aber aus chemischer Sicht ist es schwer, Rückschlüsse aus Experimenten mit einem inhomogenen Substrat zu schließen. Deshalb wurden als Modellsubstanzen Saharastaub und Eisen(III)oxid benutzt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der untersuchten Reaktionen wurden in einer Knudsen-Zelle unter gepulsten Gaseinlassbedingungen ermittelt. Um den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu verfolgen, wurden die Reaktionen unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen untersucht. Mit Hilfe der Massenspektrometrie wurde so ebenfalls die Bildung von Produkten in der Gasphase beobachtet.

Durch ionenchromatographische Analysen der reagierten Proben konnte eine Korrelation der aus der Gasphase verbrauchten Moleküle mit den auf der Oberfläche nachgewiesenen Molekülen erstellt werden.

Weiterhin wurden die heterogenen Reaktionen mit der DRIFT-Spektroskopie untersucht. Durch die Aufnahme von DRIFT-Spektren konnten die während der Reaktion auf der Oberfläche gebildeten Moleküle qualitativ identifiziert werden. Im Folgenden sind die verwendeten experimentellen Aufbauten und die Grundlagen der Messmethoden dargestellt.

2.1 Knudsen-Zelle

Die Knudsen-Zelle ist eine Effusionszelle, die 1904 von Knudsen entwickelt und erstmals 1953 von Chupka und Inghram und 1954 von Honig mit einem Massenspektrometer verbunden wurde (Cater 1979). Obwohl Knudsen-Zellen ursprünglich zur Untersuchung schneller unimolekularer Reaktionen weiter entwickelt wurden (Golden et al. 1973), eignen sie sich auch hervorragend zum Studium heterogener Reaktionen (Caloz et al. 1997). In den letzten Jahren wurden mit der Knudsen-Zelle viele unterschiedliche

heterogene Reaktionen untersucht (Caloz et al. 1998, Aguzzi et al. 1999, Goodman et al. 2001, Hanisch et al. 2003).

Die Knudsen-Zelle kann wie ein Strömungsreaktor mit idealer Durchmischung angesehen werden, der bei so niedrigen Drücken betrieben wird, dass molekulare Flussbedingungen vorherrschen. Die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Konzentration im Reaktor wird so eingestellt, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle innerhalb der Zelle größer ist als der Durchmesser des Reaktors. Dadurch stoßen die Gasmoleküle im Reaktor überwiegend mit der Wand und Gas/Gas-Stöße können vernachlässigt werden. So entfallen Diffusionsbegrenzungen, störende homogene Gasphasenreaktionen werden unterdrückt und die Aufenthaltszeiten und die Stoßzahlen lassen sich mittels der kinetischen Gastheorie berechnen. Außerdem ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle viel größer als der Durchmesser der Austrittsöffnung, wodurch eine molekulare Effusion im Ausgangsstrahl garantiert ist.

2.1.1 Apparativer Aufbau der Knudsen-Zelle

Der hier verwendete apparative Aufbau ist aus Edelstahl gefertigt und besteht im Wesentlichen aus zwei Vakuumkammern, der eigentlichen Knudsen-Zelle (Probenkammer) und der Spektrometerkammer. Die Knudsen-Zelle ist über zwei verschiedene Gaseinlasssysteme mit einem Gasdosiersystem verbunden (siehe Abbildung 2.1).

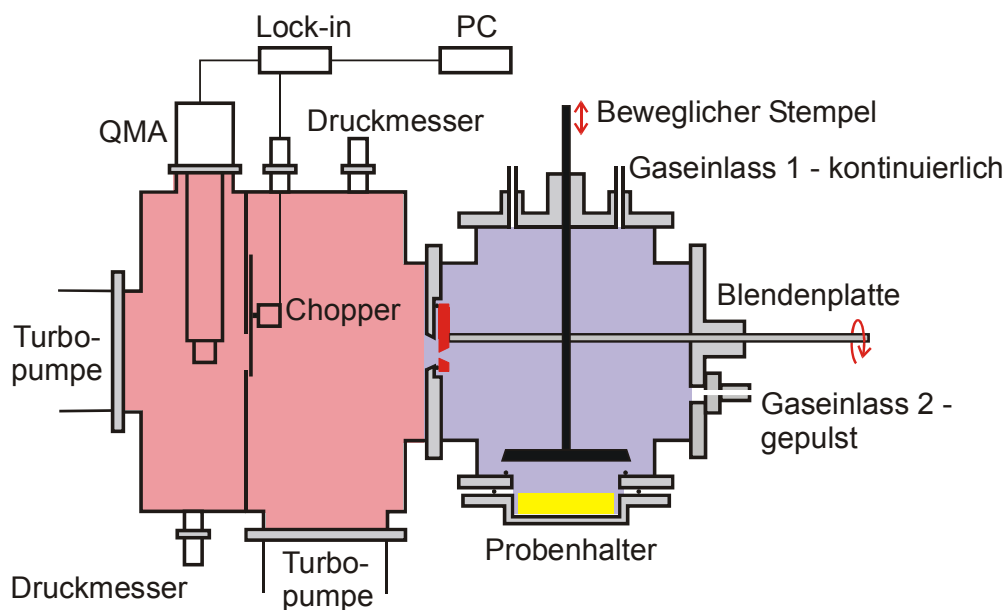


Abbildung 2.1: Verwendeter apparativer Aufbau. Die Probe kann durch einen beweglichen Stempel isoliert werden. Als Nachweissystem dient ein Quadrupol-Massenspektrometer, das über eine differentielle Pumpstufe mit der Knudsen-Zelle verbunden ist.

In der Knudsen-Zelle finden die Reaktionen der gasförmigen Spezies mit der Oberfläche der zu untersuchenden Probe statt. Um Wechselwirkungen der gasförmigen Teilchen bei Stößen mit der Reaktorwand zu vermeiden, ist die innere Oberfläche der Knudsen-Zelle mit Teflon beschichtet. Die Verweilzeit der gasförmigen Spezies in der Knudsen-Zelle wird durch die Größe der Austrittsblende bestimmt. Mit Hilfe einer drehbaren Blendenplatte können vier verschiedene Austrittsblenden gewählt werden (2,2; 4,0; 8,2; 12,0 mm). In der Knudsen-Zelle befindet sich ein Stempel, mit dem die Verbindung der Knudsen-Zelle mit dem Probenhalter verschlossen werden kann. Bei geschlossenem Stempel wird das Volumen der Apparatur vom Probenhaltervolumen getrennt. Dadurch ist es zum einen möglich, unter Aufrechterhaltung des Vakuums in dem gesamten apparativen Aufbau eine Probe in den Probenhalter einzubauen, zum anderen ist garantiert, dass keine Wechselwirkungen zwischen der zu untersuchenden Probe und dem gasförmigen Reaktanden stattfinden. Außerdem wird durch den geschlossenen Stempel ein kleiner Probenraum geschaffen, der je nach Probenhalter ca. 0,5 – 3% vom Gesamtvolumen der Zelle ausmacht. Dies führt dazu, dass der gasförmige Reaktand beim Öffnen des Stempels nicht messbar verdünnt wird und die Volumenänderung der Probenkammer durch Öffnen des Stempels vernachlässigt werden kann (vgl. Kapitel 2.1.2 und 2.1.3).

Die Spektrometerkammer ist durch eine weitere Blende ($d = 15 \text{ mm}$) zweigeteilt und wird über zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer, TMH 520; Leybold, Turbovac 151)

differentiell gepumpt. Um den Hintergrunddruck zu verkleinern, befindet sich in der hinteren Spektrometerkammer zusätzlich ein ringförmiger Kühlkörper, der während der Messung mit flüssigem Stickstoff befüllt wird.

Zur Kontrolle des Vakuums in der Spektrometerkammer sind zwei Druckmessköpfe (Balzers Instruments, PKR 251) eingebaut. Typischerweise wird mit Drücken von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar in der vorderen und $4 \cdot 10^{-8}$ mbar in der hinteren Spektrometerkammer gearbeitet.

Zwischen der vorderen und hinteren Spektrometerkammer befindet sich ein Chopper-Blatt. Der Molekülstrahl, der die Knudsen-Zelle verlässt, wird durch den drehenden Chopper (70 – 80 Hz) moduliert und anschließend durch ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers, QMG 421), welches sich im hinteren Teil der Spektrometerkammer befindet, analysiert. Im Massenspektrometer werden die Moleküle mit einer Cross-Beam Ionenquelle stoßfrei ionisiert und nach der Massentrennung mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) detektiert. Das modulierte Signal des Massenspektrometers wird an einen Lock-In-Verstärker (Stanford-Research-Systems, SR 830 DSP) weitergeleitet. Mit Hilfe eines Computers werden die Signale gespeichert. Durch die phasenabhängige Detektion werden die Hintergrundsignale eliminiert. So ist sichergestellt, dass das gemessene Signal nur durch den Teilchenfluss zustande kommt, der den Reaktor verlässt.

Mit dieser Messtechnik kann ein Detektionslimit von $1 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³ in der Probenkammer erreicht werden. Die maximale Konzentration ist durch die Knudsen-Bedingung limitiert und beträgt $1 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³. Bis zu dieser Konzentration ist die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle größer, als der Durchmesser der Knudsen-Zelle ($d = 10$ cm).

Das Gasdosiersystem hat neben mehreren Anschlüssen für Kolben und Kühlfinger ein kalibriertes Volumen ($V_k = 65$ cm³) und wird über eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vacuum, Duo 5) evakuiert. Der Druck des zu untersuchenden Gases im Gasdosiersystem wird mit einem Druckmesser (MKS, Baratron 622, 0,01 – 10 mbar) kontrolliert. Vom Gasdosiersystem kann das zu untersuchende Gas wahlweise über eine Kapillare ($l = 50$ mm, $d_{\text{innen}} = 0,2$ mm) kontinuierlich oder ein elektromagnetisches Ventil (Parker) gepulst in die Knudsen-Zelle geführt werden.

Um die heterogenen Reaktionen in der Knudsen-Zelle in Abhängigkeit von der Temperatur der Probenoberfläche untersuchen zu können, wurden drei verschiedene Probenhalter entwickelt (siehe Abbildung 2.2, 2.3 und 2.4), die in unterschiedlichen Temperaturbereichen eingesetzt werden. Der Probenhalter für Untersuchungen bei

Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) besteht im wesentlichen nur aus einer 1 cm dicken Quarzglasscheibe. Auf dieser Quarzglasscheibe wird der Probenträger mittig platziert und der Probenhalter am unteren Teil der Probenkammer angeschlossen. Die Quarzglasscheibe hat einen Durchmesser von 49 mm und ist 0,5 cm stark (vgl. Abbildung 2.2).

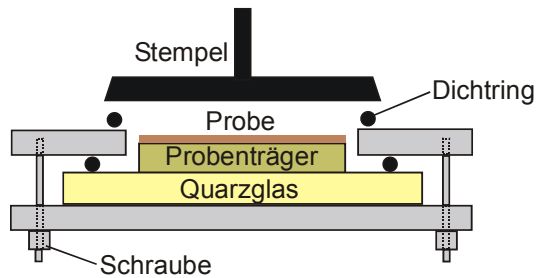


Abbildung 2.2: Probenhalter für Messungen bei Zimmertemperatur

Der heizbare Probenhalter ist in einem Temperaturintervall von $298 \text{ K} - 600 \text{ K}$ einsetzbar und besteht unter anderen aus einem Kupferblock mit angelötetem Flansch aus Edelstahl. In dem Kupferblock ist eine Bohrung für die Heizpatrone (Watlow, $d = 6 \text{ mm}$) und eine Bohrung für das Thermoelement (Omega, Typ K). Die Temperatur wird über einen Temperaturkontroller (Eurotherm Controls Ltd. Model 2404) eingestellt. In dem Flansch befindet sich eine Kühlwasserleitung. Die Wasserkühlung verhindert zum einen, dass die Dichtungsringe heiß werden und schmelzen, zum anderen wird die Erwärmung der gesamten Knudsen-Zelle unterbunden. Als Probenträger dient eine DURAN-Glasscheibe mit einem Durchmesser von 46 mm und einer Stärke von 5 mm (vgl. Abbildung 2.3).

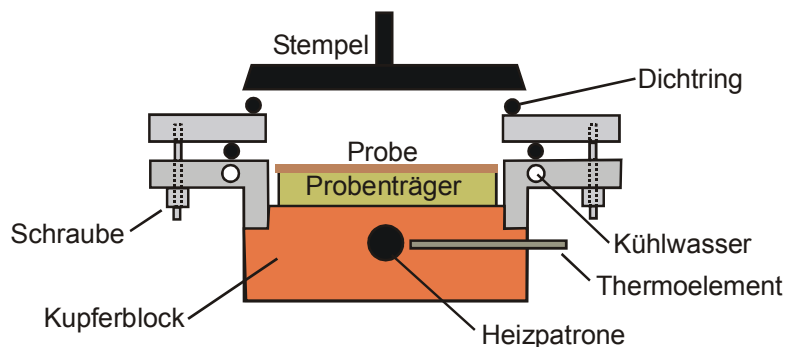


Abbildung 2.3: Heizbarer Probenhalter für Messungen oberhalb von Zimmertemperatur bis 600 K

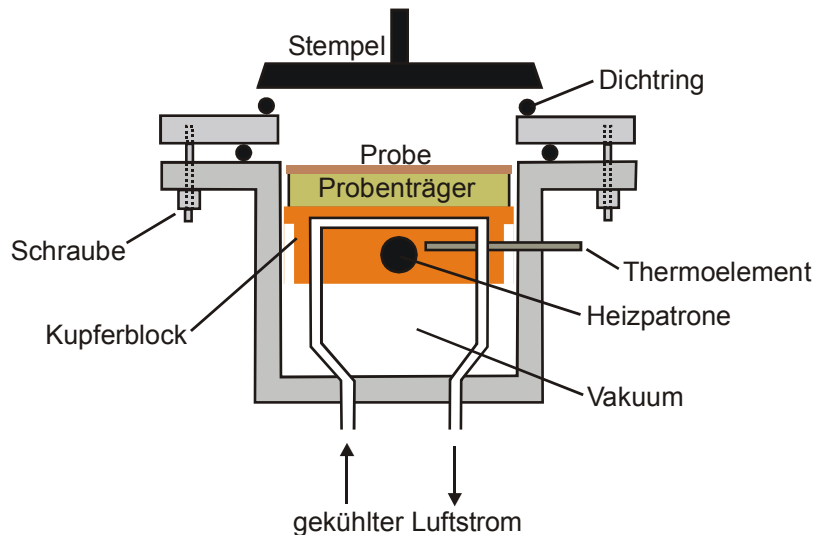


Abbildung 2.4: Kühlbarer Probenhalter für Messungen unterhalb von Zimmertemperatur bis 120 K

Der Aufbau des kühlbaren Probenhalters ist ähnlich dem des heizbaren Probenhalters. Der kühlbare Probenhalter kann in einem Temperaturbereich von 120 K – 298 K eingesetzt werden und besteht unter anderen auch aus einem Kupferblock mit angelötetem Flansch. Neben der Heizpatrone (Watlow, $d = 6$ mm) und dem Thermoelement (Omega, Typ K) befindet sich in dem Kupferblock eine Kühlmittelschleife, durch die mit flüssigem Stickstoff gekühlte trockene Luft strömt. Die Heizpatrone wirkt der Kühlung durch die Luft entgegen, bis die am Temperaturregler (Eurotherm Controls Ltd. Model 2404) eingestellte Temperatur erreicht ist. Als Probenträger wird eine Kupferplatte mit einem Durchmesser von 36 mm und einer Stärke von 5 mm verwendet (vgl. Abbildung 2.4).

Die Knudsen-Zelle wird nach Golden (1973) durch eine relative Stoßzahl Z_w charakterisiert:

$$Z_w = \frac{A_R}{A_B} \quad (2.1-1)$$

Dabei ist A_R die Fläche der Reaktorwände und A_B die Fläche der Austrittsblende. Die Stoßzahl gibt die durchschnittliche Anzahl von Stößen mit den Zellwänden an, die ein Molekül während seines Verweilens in der Zelle vollführt.

Die Verweilzeit τ eines Moleküls mit der Molmasse M im Reaktor ist durch die Knudsen-Gleichung gegeben,

$$\tau = \frac{4V}{\bar{c} A_B} \quad [\text{s}] \quad (2.1-2)$$

worin V das Reaktorvolumen und \bar{c} die mittlere Molekülgeschwindigkeit ist. Die mittlere Molekülgeschwindigkeit erhält man aus der kinetischen Gastheorie als

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad (2.1-3)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur ist. Die Effusionsgeschwindigkeitskonstante k_{esc} einer Spezies der Molmasse M aus dem Reaktor ergibt sich unter der Annahme idealer Bedingungen dann zu:

$$k_{esc} = \frac{1}{\tau} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{A_B}{4V} \quad \left[\frac{1}{\text{s}} \right] \quad (2.1-4)$$

Die Effusionsgeschwindigkeitskonstante wurde routinemäßig vermessen, um Abweichungen vom idealen Gasverhalten zu berücksichtigen (siehe Kapitel 2.1.2).

Die Häufigkeit der Stöße eines Moleküls mit den Reaktorwänden ist durch die Stoßfrequenz ω_R gegeben:

$$\omega_R = \frac{Z_W}{\tau} = Z_W \cdot k_{esc} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{A_R}{4V} \quad \left[\frac{1}{\text{s}} \right] \quad (2.1-5)$$

Daraus folgt, dass die Stoßfrequenz ω_R ausschließlich von der Geometrie des Reaktors und nicht von der Größe der Austrittsöffnung abhängt.

In der folgenden Tabelle sind die charakteristischen Parameter für die Knudsen-Zelle aufgeführt.

Tabelle 2.1: Physikalische Daten der Knudsen-Zelle

Parameter	Wert
Probenkammervolumen	$V = 1950 \text{ cm}^3$
Fläche der Reaktorwände	$A_R = 1250 \text{ cm}^2$
Reaktive Oberflächen	
Probenhalter (298 K)*	$A_P = 18,9 \text{ cm}^2$ $V_P = 9,5 \text{ cm}^3$
Probenhalter, heizbar (298-600 K)*	$A_P = 16,6 \text{ cm}^2$ $V_P = 58,1 \text{ cm}^3$
Probenhalter, kühlbar (120-298 K)*	$A_P = 10,2 \text{ cm}^2$ $V_P = 35,7 \text{ cm}^3$
Stoßfrequenz mit A_R bei 298 K	$\omega_R = (8RT/\pi M)^{1/2} \cdot A_R/4V = 1272,9(M)^{-1/2} \text{ s}^{-1}$
Blenden	$d = 2,2 \text{ mm}$ $A_B = 0,04 \text{ cm}^2$ $d = 4,0 \text{ mm}$ $A_B = 0,13 \text{ cm}^2$ $d = 8,2 \text{ mm}$ $A_B = 0,53 \text{ cm}^2$ $d = 12,0 \text{ mm}$ $A_B = 1,13 \text{ cm}^2$
Charakteristische Stoßzahl	$Z_W = 32883$ (Blende 2,2 mm) $= 9947$ (Blende 4,0 mm) $= 2487$ (Blende 8,2 mm) $= 1105$ (Blende 12,0 mm)
Konzentrationsbereich	$[N] = (10^9 - 10^{13}) \text{ Moleküle/cm}^3$
Partialdruck in der Probenkammer	$p = (10^{-5} - 10^{-3}) \text{ mbar}$

* Fläche (A_P) und Volumen (V_P) des Probenhalters

2.1.2 Messprinzip unter gepulsten Gaseinlassbedingungen

Das gepulste Gaseinlasssystem bietet die Möglichkeit, die Abnahme der Gaskonzentration in der Knudsen-Zelle durch Effusion und Reaktion in Echtzeit zu beobachten. Mit Hilfe eines elektromagnetischen Ventils kann ein Puls von Gasmolekülen in die Knudsen-Zelle gegeben werden. Bei einer Öffnungsdauer des elektromagnetischen Ventils von typischerweise 3 ms und einem Druck im Gasdosiersystem von ca. 4 mbar werden zwischen 10^{14} und 10^{15} Moleküle pro Puls in die Knudsen-Zelle eingelassen. Diese Anzahl von Molekülen entspricht etwa 1 s Reaktionszeit bei typischen Flüssen von 10^{14} - 10^{15} Moleküle/s in der kontinuierlichen Arbeitsweise, so dass die Oberflächenbelegung und Sättigungseffekte der Oberfläche durch gepulste Experimente verringert werden können. In diesem Fall kann die Aufnahme als pseudo-erster Ordnung bezogen auf die reaktiven Oberflächenplätze behandelt werden. Die Durchführung der Experimente unter

pseudo-erster Ordnung Bedingungen liefert damit einen Aufnahmekoeffizienten, der nur vom Bedeckungsgrad unabhängige Größen enthält. Dieser Wert wird als initialer Aufnahmekoeffizient γ_{ini} definiert.

Zur Durchführung einer gepulsten Messung wird bei geschlossenem Stempel das elektromagnetische Ventil geöffnet. Man erhält einen exponentiellen Signalverlauf, der nur durch die Effusion der Gasmoleküle durch die Blende bestimmt ist (Referenz-Puls) (siehe Abbildung 2.5).

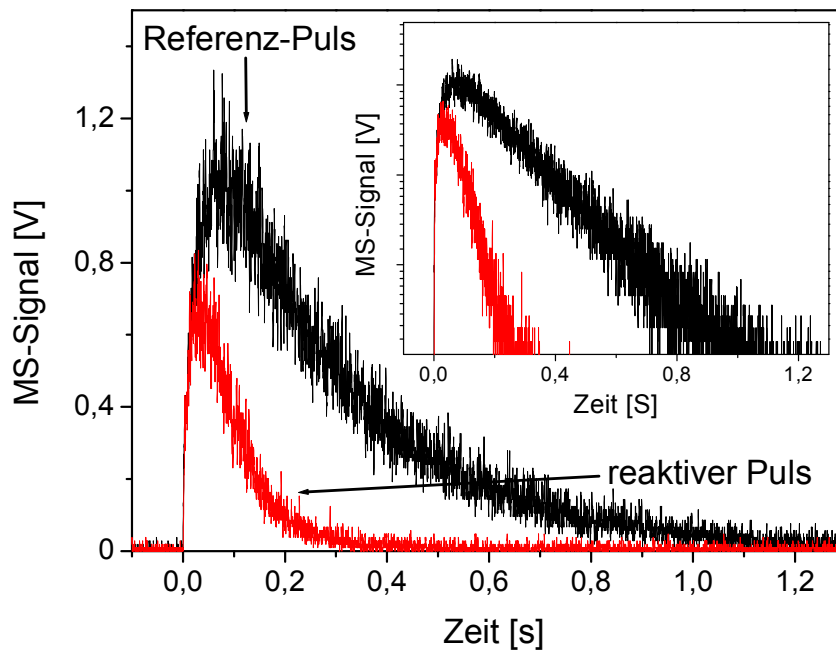


Abbildung 2.5: Zeitlicher Signalverlauf eines gepulsten Experimentes zur Bestimmung des initialen Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in linearer und logarithmischer Auftragung. Die Probe wurde bei 298 K für 24 Stunden unter Vakuum getrocknet. Die Probenmasse von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ betrug $m = 548 \text{ mg}$ und die SO_2 -Konzentration $[\text{SO}_2] = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3$.

Die Abnahme der Gaskonzentration in der Knudsen-Zelle kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$F_{\text{out}}(t) = \frac{dN(t)}{dt} = -k_{\text{esc}} \cdot [N](t) \cdot V \quad (2.1-6)$$

Durch Trennung der Variablen und anschließender Integration ergibt sich:

$$\ln([N](t)) = -k_{esc} \cdot t + \ln[N]_o \quad (2.1-7)$$

Da die Konzentration $[N]$ proportional zum MS-Signal ist, kann durch eine logarithmische Auftragung des Massenspektrometersignals als Funktion der Zeit t für den Referenz-Puls die Effusionsgeschwindigkeitskonstante k_{esc} aus der Geradensteigung bestimmt werden. Für den gezeigten Referenz-Puls wurde eine Effusionsgeschwindigkeitskonstante von SO_2 für die 12 mm Blende von $k_{esc} = 3,3 \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Im Gegensatz zu der berechneten Effusionsgeschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (2.1-4) werden bei der gemessenen Effusionsgeschwindigkeitskonstanten neben den realen Gaseigenschaften, wie z.B. die Wechselwirkung mit der Reaktorwand, auch die realen Messbedingungen wie Blendengeometrie und Temperatur mit berücksichtigt. In der folgenden Tabelle sind die durchschnittlich gemessenen Effusionsgeschwindigkeitskonstanten den ideal berechneten Effusionsgeschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) gegenüber gestellt.

Tabelle 2.2: Gemessene und berechnete Effusionsgeschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) in s^{-1}

Gas	Blende 2,2 mm		Blende 4,0 mm		Blende 8,2 mm		Blende 12,0 mm	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
SO_2	0,15	0,17	0,51	0,45	2,02	1,6	4,55	3,3
NO_2	0,18	0,20	0,60	0,59	2,39	2,3	5,37	4,4
H_2O	0,28	0,31	0,96	0,60	3,81	3,0	8,58	5,9

Um den Einfluss des Probenhalters auf die Messung der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten zu überprüfen, wird bei geöffnetem Stempel, ohne dass sich eine Probe in dem Probenhalter befindet (Blindmessung), das elektromagnetische Ventil geöffnet, und so ein Puls von Gasmolekülen in die Probenkammer eingelassen. Bei geöffnetem Stempel vergrößert sich das Gesamtvolumen der Probenkammer um das Probenhaltervolumen V_P , so dass nun für die Abnahme der Gaskonzentration in der Probenkammer das Gesamtvolumen der Probenkammer $V_{auf} = V + V_P$ berücksichtigt werden muss. Es gilt:

$$F_{out}(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = k_{esc}^{auf} \cdot [N]_{auf}(t) \cdot V_{auf} = \left(k_{esc} \cdot \frac{V}{V_{auf}} \right) \cdot [N]_{auf}(t) \cdot V_{auf} \quad (2.1-8)$$

Durch Trennung der Variablen und anschließender Integration ergibt sich:

$$\ln([N]_{auf}(t)) = -\left(k_{esc} \cdot \frac{V}{V + V_p} \right) \cdot t + \ln[N]_{auf,o} \quad (2.1-9)$$

Bei gleicher Pulsgröße ist bei geöffnetem Stempel die Anfangskonzentration in der Probenkammer und die Effusionsgeschwindigkeitskonstante kleiner als bei geschlossenem Stempel. Nach dem Öffnen des Stempels vergrößert sich das Probenkammervolumen je nach Probenhalter um 0,5 - 3%, so dass sich die ideale Effusionsgeschwindigkeitskonstante um den gleichen prozentualen Betrag verringert. Weiterhin können bei geöffnetem Stempel Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit der Probenhalterwand stattfinden. Durch diese zusätzlichen Wechselwirkungen werden die Verweilzeiten der Gasmoleküle in der Probenkammer verlängert, so dass die gemessene Effusionsgeschwindigkeitskonstante kleiner wird.

Bei den gemessenen Effusionsgeschwindigkeitskonstanten k_{esc} beträgt die Standardabweichung rund 10%. Ein signifikanter Unterschied zwischen den gemessenen Effusionsgeschwindigkeitskonstanten bei geschlossenem und geöffnetem Stempel ist nicht messbar, so dass zum einen der Einfluss der Volumenvergrößerung durch das Probenhaltervolumen und zum anderen die Wechselwirkung mit der Oberfläche des Probenhalters und der Unterseite des Stempels bei der Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten nicht weiter bei den Messungen unter gepulsten Gaseinlassbedingungen berücksichtigt wird.

Nach der Messung des Referenz-Pulses wird der Stempel geöffnet und unter gleichen Messbedingungen ein weiteres mal das elektromagnetische Ventil geöffnet, wobei sich eine zu untersuchende Probe in dem Probenhalter befindet. Am Massenspektrometer wird nun der sogenannte reaktive Puls aufgezeichnet. Die Abnahme des Signals wird hier nicht nur von der Effusion bestimmt, sondern auch von der Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Probenoberfläche (siehe Abbildung 2.5). Für die gezeigte Messung wurden 548 mg α -Fe₂O₃ auf den Probenträger aufgebracht. Die heterogene Wechselwirkung wird als

unimolekulare Reaktion der Teilchen mit der Probe angenommen. Daraus folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Prozesses erster Ordnung ist. Der zeitliche Verlauf des reaktiven Pulses kann wie folgt beschrieben werden:

$$F_{out}(t) = \frac{dN(t)}{dt} = -(k_{esc} + k_{uni}) \cdot [N](t) \cdot V \quad (2.1-10)$$

Durch Trennung der Variablen und anschließender Integration ergibt sich hier:

$$\ln[N](t) = -(k_{esc} + k_{uni}) \cdot t + \ln[N]_o \quad (2.1-11)$$

Eine logarithmische Auftragung des Massenspektrometersignals als Funktion der Zeit t für den reaktiven Puls ergibt eine Gerade mit der Steigungen $-(k_{esc} + k_{uni})$. Für den in der Abbildung 2.5 gezeigten reaktiven Puls wurde aus der Steigung die Summe aus Reaktions- und Effusionsgeschwindigkeitskonstante zu $k_{esc} + k_{uni} = 10,2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Bei bekannter Effusionsgeschwindigkeitskonstante k_{esc} kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{uni} bestimmen. Durch Division von k_{uni} durch die Stoßfrequenz ω_A erhält man den dimensionslosen Aufnahmekoeffizienten γ

$$\gamma = \frac{k_{uni}}{\omega_A} \quad (2.1-12)$$

Dabei ist ω_A die Stoßfrequenz der Teilchen mit der Fläche der zu untersuchenden Probe A_p , die gegeben ist zu:

$$\omega_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{A_p}{4V} \quad (2.1-13)$$

Der Aufnahmekoeffizient γ gibt den Anteil an Stößen der Teilchen mit der Fläche der zu untersuchenden Probe an, die zu einer Reaktion führen.

Für die in der Abbildung 2.5 gezeigte Messung ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k_{uni} = 6,9 \text{ s}^{-1}$. Durch Division von k_{uni} durch die

Stossfrequenz der SO₂-Moleküle mit der Probenoberfläche $\omega = 76,2 \text{ s}^{-1}$ wurde der initiale Aufnahmekoeffizient zu $\gamma = 0,091$ bestimmt.

Ist der Proportionalitätsfaktor m zwischen dem Massenspektrometersignal S und dem Teilchenfluss in die Probenkammer bekannt (vgl. Kapitel 2.1, 3.2), kann man die Gesamtmenge der Gasmoleküle einer Messung bestimmen. Für den zeitlichen Verlauf des Referenz-Experimentes ergibt sich aus Gleichung (2.1-7):

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-k_{esc} \cdot t) = m \cdot S_0 \cdot \exp(-k_{esc} \cdot t) \quad (2.1-14)$$

Integriert man in den Grenzen von $t = 0$ bis $t = \infty$ ergibt sich die gesamte Anzahl an Gasmoleküle für den Puls in der Probenkammer zu:

$$N_{ges} = \frac{m \cdot S_0}{k_{esc}} \quad (2.1-15)$$

Für den in der Abbildung 2.5 gezeigten Referenz-Puls wurde die Anzahl der SO₂-Moleküle pro Puls zu $N = 5,0 \cdot 10^{14}$ bestimmt.

Analog lässt sich die gesamte Anzahl an Gasmolekülen in der Probenkammer N'_{ges} eines reaktiven Pulses durch die folgende Gleichung berechnen:

$$N'_{ges} = \frac{m \cdot S_0}{k_{esc} + k_{uni}} \quad (2.1-16)$$

Beim reaktiven Puls wurden insgesamt $1,1 \cdot 10^{14}$ SO₂-Moleküle detektiert. Aus der Differenz zwischen der Anzahl der SO₂-Molekülen des Referenz-Pulses und der Anzahl des reaktiven Pulses ergibt sich eine Verlustrate von $3,9 \cdot 10^{14}$ SO₂-Moleküle.

2.1.3 Messprinzip unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen

Das kontinuierliche Gaseinlasssystem bietet die Möglichkeit, die zeitabhängige Belegung der Probenoberfläche mit dem gasförmigen Reaktanden zu untersuchen. Neben dem Aufnahmekoeffizienten erhält man unter anderen weitere Informationen über die

Gesamtaufnahmekapazität der Feststoffprobe und die Bildung von Reaktionsprodukten in der Gasphase.

Zu Beginn einer Messung unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen wird das Gas aus dem Gasdosiersystem bei geschlossenem Stempel über die Kapillare in die Probenkammer eingeleitet. Dabei steht der Druck im Gasdosiersystem im Zusammenhang mit dem Teilchenfluss in der Probenkammer. Bei geschlossenem Stempel ist der Teilchenfluss F_{in} in die Zelle unter stationären Bedingungen genauso groß wie der Teilchenfluss F_{out} , der die Zelle verlässt. Nach einiger Zeit stellt sich eine stationäre Konzentration $[N]_{ss}$ in der Probenkammer ein. Für die zeitliche Änderung der Teilchenzahl während des Füllvorgangs in der Probenkammer gilt:

$$\frac{dN}{dt} = F_{in} - F_{out} = k_{esc} \cdot [N]_{ss} \cdot V - k_{esc} \cdot [N](t) \cdot V \quad (2.1-17)$$

Daraus ergibt sich für die zeitliche Konzentrationsänderung während des Füllens:

$$\frac{d[N]}{dt} = k_{esc} \cdot ([N]_{ss} - [N](t)) \quad (2.1-18)$$

Integriert man in den Grenzen von $[N] = 0$ bis $[N](t)$ und $t = 0$ bis t erhält man:

$$[N](t) = [N]_{ss} \cdot [1 - \exp(-k_{esc} \cdot t)] \quad (2.1-19)$$

Aus diesem Zusammenhang wird ersichtlich, dass die Zeit, in der sich die stationäre Konzentration $[N](t) = [N]_{ss}$ einstellt, nur von der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten k_{esc} abhängt.

Wird der Stempel nach Einstellung der stationären Konzentration $[N]_{ss}$ geöffnet, ohne dass sich eine Probe in dem Probenhalter befindet (Blindmessung), ändert sich die Konzentration in der Probenkammer durch die zusätzliche Füllung des Probenhaltervolumens mit dem Gas. So lange der Stempel geschlossen ist gilt:

$$F_{in} = F_{out} = k_{esc} \cdot [N]_{ss} \cdot V = \left(\frac{\bar{c} \cdot A_B}{4 \cdot V} \right) \cdot [N]_{ss} \cdot V \quad (2.1-20)$$

Bei geöffnetem Stempel vergrößert sich das Volumen der Probenkammer V um das Volumen des Probenhalters V_P , so dass das gesamte Volumen $V_{auf} = V + V_P$ berücksichtigt werden muss. Es gilt:

$$F_{in} = F_{out} = k_{esc}^{auf} \cdot [N]_{auf,ss} \cdot V_{auf} = \left(\frac{\bar{c} \cdot A_B}{4 \cdot V_{auf}} \right) \cdot [N]_{auf,ss} \cdot V_{auf} \quad (2.1-21)$$

Setzt man die Gleichung (2.1-20) mit der Gleichung (2.1-21) gleich, so ergibt sich unter stationären Bedingungen:

$$[N]_{ss} = [N]_{auf,ss} \quad (2.1-22)$$

Beim Öffnen des Stempels sinkt die Konzentration $[N]_{ss}$ spontan auf die Konzentration $[N]_{auf,0}$ und steigt wieder an, bis die Konzentration $[N]_{auf,ss} = [N]_{ss}$ erreicht ist. Für die Konzentration $[N]_{auf,0}$ gilt:

$$[N]_{auf,0} = [N]_{ss} \cdot \frac{V}{V_{auf}} \quad (2.1-23)$$

Für das Erreichen des stationären Zustandes gilt dann folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{dN}{dt} = F_{in} - F_{out} = k_{esc} \cdot [N]_{ss} \cdot V - k_{esc}^{auf} \cdot [N]_{auf}(t) \cdot V_{auf} \quad (2.1-24)$$

Für den zeitlichen Konzentrationsverlauf ergibt sich:

$$\frac{d[N]_{auf}(t)}{dt} = k_{esc}^{auf} \cdot ([N]_{auf,ss} - [N]_{auf}(t)) \quad (2.1-25)$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass das Probenhaltervolumen nach dem gleichen Zeitgesetz mit Gas gefüllt wird, wie die Probenkammer (Gleichung (2.1-18)). Nur die Integrationsgrenzen ändern sich, da die Probenkammer schon mit Gas gefüllt ist und sich

so die Anfangsbedingungen ändern. Integriert man in den Grenzen von $[N]_{auf,0}$ bis $[N]_{auf}(t)$ und $t = 0$ bis t ergibt sich für den zeitlichen Konzentrationsverlauf nach dem Öffnen des Stempels:

$$[N]_{auf}(t) = [N]_{auf,ss} + ([N]_{auf,0} - [N]_{auf,ss}) \cdot \exp(-k_{esc}^{auf} \cdot t) \quad (2.1-26)$$

Einsetzen von Gleichung (2.1-23) und $k_{esc}^{auf} = k_{esc} \cdot \frac{V}{V + V_p}$ führt zu folgendem Ausdruck:

$$[N]_{auf}(t) = [N]_{auf,ss} - \frac{V_p}{V + V_p} \cdot [N]_{auf,ss} \cdot \exp\left(-k_{esc} \cdot \frac{V}{V + V_p} \cdot t\right) \quad (2.1-27)$$

In der Abbildung 2.6 sind die theoretischen Konzentrationsverläufe mit verschiedenen Probenhaltern und Effusionsgeschwindigkeitskonstanten dargestellt. Dabei ist das Probenhalternvolumen prozentual zum Gesamt Volumen und die Effusionsgeschwindigkeitskonstante für die 12 mm und 4 mm Blende von SO₂ angegeben. Hieraus wird ersichtlich, dass das Probenhalternvolumen die Konzentrationsänderung zum Zeitpunkt $t = 0$ bestimmt und die Zeit bis zum Erreichen der stationären Konzentration nur gering von dem Probenhalternvolumen abhängig ist. Einen viel größeren Einfluss auf die Zeit bis zum Erreichen der stationären Ausgangskonzentration hat die Effusionsgeschwindigkeitskonstante. Je größer die Effusionsgeschwindigkeitskonstante ist, desto schneller wird die Ausgangskonzentration wieder erreicht.

Bei der Durchführung der Blindmessungen mit den verschiedenen Probenhaltern und den zu untersuchenden Gasen wurde keine signifikante messbare Konzentrationsänderung im Signalverlauf beobachtet. Die reale Konzentrationsänderung nach dem Öffnen des Stempels erfolgt durch Diffusion der Gasmoleküle in das Probenhalternvolumen, so dass die Konzentrationsänderung in der Probenkammer eine bestimmte Relaxationszeit benötigt. Die beiden Prozesse der Konzentrationsab- und -zunahme laufen konzertiert ab. So ist die tatsächlich messbare Konzentrationsänderung kleiner als die theoretisch erwartete. Sie ist letztendlich so klein, dass sie vom Rauschen des Messsignals nicht mehr unterschieden werden kann. Weiterhin kann ein Einfluss der zusätzlichen Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Oberfläche der Probenhalterwand und der Unterseite des Stempels nicht messbar beobachtet werden.

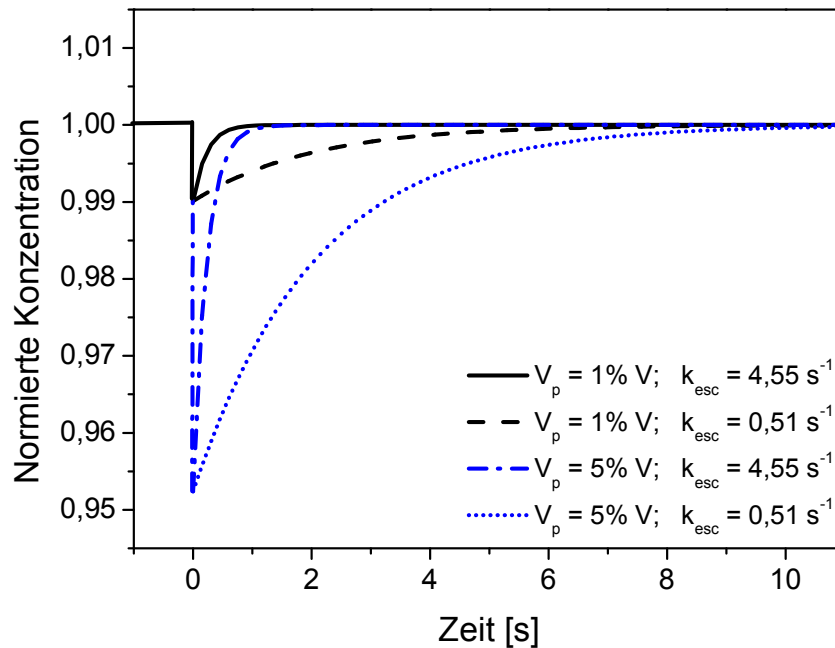


Abbildung 2.6: Einfluss des Probenhaltevolumens V_p und der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten k_{esc} von SO_2 für die 12 mm und 4 mm Blende auf die Zeit bis zum Erreichen der stationären Konzentration in der Probenkammer

Bei der Durchführung eines Aufnahmeexperimentes wird der Stempel nach Einstellung der stationären Konzentration $[N]_{ss}$ geöffnet. Die zu untersuchende Probenoberfläche im Probenhalter wird dem gasförmigen Reaktanden ausgesetzt, so dass eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden stattfinden kann. Die heterogene Wechselwirkung wird auch hier als unimolekulare Reaktion der Teilchen mit der Probe angenommen. Die Teilchenzahl in der Probenkammer nimmt nun um denjenigen Anteil ab, der mit der zu untersuchenden Probe reagiert. Dabei ist die reaktive Aufnahme des Gases durch die Probe wie unter gepulsten Gaseinlassbedingungen ein zweiter Verlustprozess F_R in der Zelle. Unter stationären Bedingungen gilt:

$$F_{in} = F_{out} + F_R \quad (2.1-28)$$

Für das Erreichen des stationären Zustandes gilt dann, mit Berücksichtigung der Vergrößerung des Probenkammervolumens durch das Probenhaltermvolumen V_P , folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{dN}{dt} = k_{esc} \cdot [N]_{ss} \cdot V - k_{esc}^{auf} \cdot [N]_{auf}(t) \cdot V_{auf} - k_{uni} \cdot [N]_{auf}(t) \cdot V_{auf} \quad (2.1-29)$$

Für den zeitlichen Konzentrationsverlauf ergibt sich:

$$\frac{d[N]_{auf}}{dt} = k_{esc}^{auf} [N]_{ss} - (k_{esc}^{auf} + k_{uni}) \cdot [N]_{auf}(t) \quad (2.1-30)$$

Integriert man in den Grenzen von $[N]_{auf,0}$ bis $[N]_{auf}(t)$ und $t = 0$ bis t ergibt sich für den zeitlichen Konzentrationsverlauf nach dem Öffnen des Stempels:

$$[N]_{auf}(t) = \frac{k_{esc}^{auf} \cdot [N]_{ss}}{k_{esc}^{auf} + k_{uni}} + \frac{[N]_{ss} (k_{uni} \cdot V - k_{esc}^{auf} \cdot V_P)}{V_{auf} \cdot (k_{esc}^{auf} + k_{uni})} \cdot \exp[-(k_{esc}^{auf} + k_{uni}) \cdot t] \quad (2.1-31)$$

Die Abbildung 2.7 zeigt die simulierten Konzentrations-Zeit Verläufe nach Gleichung (2.1-31) für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten in Form der Aufnahmekoeffizienten γ , Effusionsgeschwindigkeitskonstanten k_{esc}^{auf} und Probenhaltermvolumen V_P . Hier wurde auch wieder die Effusionsgeschwindigkeitskonstante von SO_2 für die 12 mm und 4 mm Blende benutzt.

Wie aus der Gleichung (2.1-31) zu entnehmen ist, ist der zeitliche Konzentrationsverlauf mono-exponentiell und wird durch die Summe aus Effusionsgeschwindigkeitskonstante k_{esc}^{auf} und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{uni} beeinflusst. Nach dem Öffnen des Stempels bei $t = 0$ ergibt sich für die Konzentration $[N]_{auf,0}$:

$$[N]_{auf,0} = \frac{V}{V + V_P} \cdot [N]_{ss} \quad (2.1-32)$$

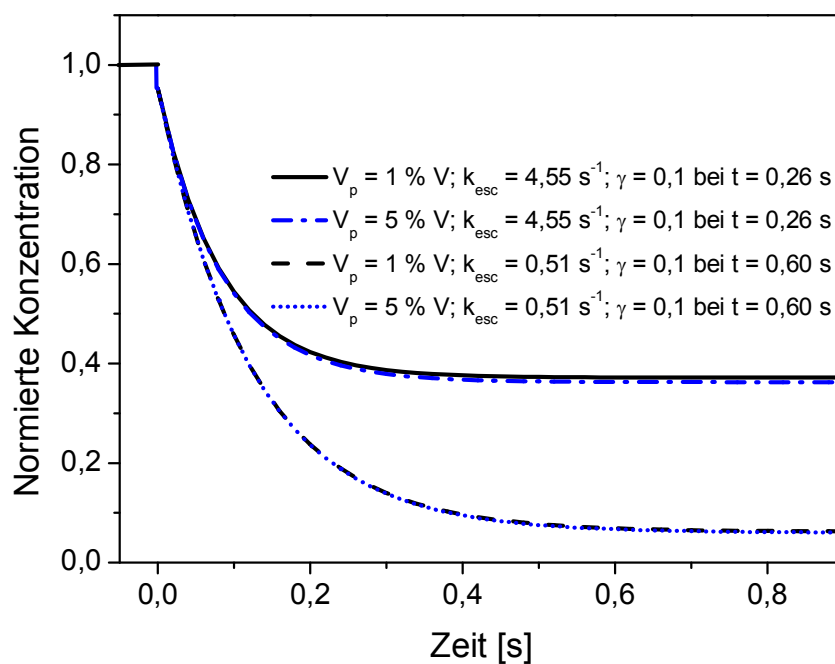
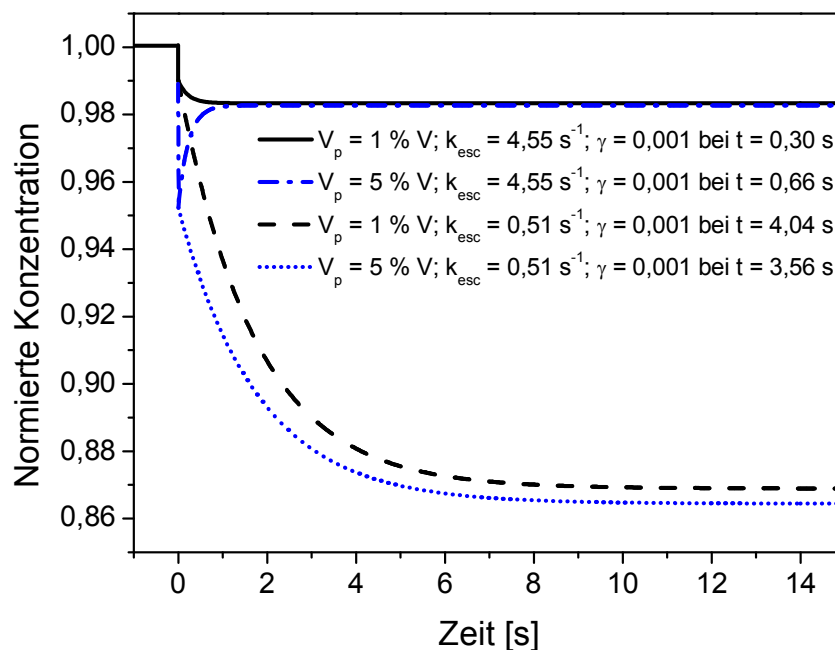


Abbildung 2.7: Die simulierten Konzentrationsverläufe nach Gleichung (2.1-31) zeigen die Abhängigkeit des Konzentrationsprofils von dem Probenhaltermvolumen V_p , der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{esc}}^{\text{auf}}$, und der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. des Aufnahmekoeffizienten γ . Die Zeitangaben entsprechen den Relaxationszeiten, nach dem der Aufnahmekoeffizient mit einer Genauigkeit von 90% bestimmt werden kann.

Die Abnahme der Konzentration von $[N]_{ss}$ auf $[N]_{auf,0}$ hängt nur von dem Probenhaltervolumen V_P ab. Je größer das Probenhaltervolumen, desto größer ist auch die Abnahme der Konzentration direkt nach dem Öffnen des Stempels.

Bei $t \rightarrow \infty$ ergibt sich für die stationäre Konzentration $[N]_{auf,ss}$ während der Reaktion:

$$[N]_{auf,ss} = \frac{k_{esc}^{auf}}{k_{esc}^{auf} + k_{uni}} \cdot [N]_{ss} \quad (2.1-33)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass die stationäre Konzentration $[N]_{auf,ss}$ von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{uni} und der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten k_{esc}^{auf} abhängig ist und so auch vom Probenhaltervolumen beeinflusst wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{uni} der unimolekularen Reaktion lässt sich nach Umstellung der Gleichung (2.1-33) dann aus dem folgenden Zusammenhang bestimmen:

$$k_{uni} = \left(\frac{[N]_{ss}}{[N]_{auf,ss}} - 1 \right) \cdot k_{esc}^{auf} \quad (2.1-34)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{uni} wird also relativ zur Effusionsgeschwindigkeitskonstanten k_{esc}^{auf} gemessen. Die neue stationäre Konzentration $[N]_{auf,ss}$ stellt sich nach dem Öffnen des Stempels nicht sofort ein, sondern wird theoretisch erst nach $t = \infty$ erreicht, so dass der Aufnahmekoeffizient eigentlich nur ungenau berechnet werden kann. So wurde die Relaxationszeit t bis zum Erreichen der stationären Konzentration bestimmt, wenn der Aufnahmekoeffizient nach Gleichung (2.1-34) mit einer Genauigkeit von 90% bestimmt werden kann. Nach dieser Definition ergibt sich für Reaktionen mit hoher Reaktivität ($\gamma = 0,1$; $k_{uni} = 7,6 \text{ s}^{-1}$) eine Relaxationszeit von $t = 260 \text{ ms}$ und für Reaktionen mit geringer Reaktivität ($\gamma = 0,001$; $k_{uni} = 0,076 \text{ s}^{-1}$) nicht weniger als $t = 3,56 \text{ s}$. Bei Reaktionen mit hoher Reaktivität hängt die Relaxationszeit nur von der Größe der Blende ab. Die Konzentrationsänderung durch die Volumenzunahme ist gegenüber der Konzentrationsabnahme durch die Reaktion vernachlässigbar gering. Bei Reaktionen mit geringer Reaktivität beeinflusst auch das Probenhaltervolumen die Relaxationszeit. Aber im Vergleich mit dem Einfluss der Größe der Blende auf die Relaxationszeit ist der Einfluss des Probenhaltervolumens vernachlässigbar gering.

Kann die Volumenvergrößerung nach dem Öffnen des Stempels durch das Probenhaltermvolumen V_P bei der Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten vernachlässigt werden (vgl. Abbildung 2.7), so vereinfacht sich die Gleichung (2.1-31) zu:

$$[N](t) = \frac{k_{esc}}{k_{esc} + k_{uni}} \cdot [N]_{ss} + \frac{k_{uni}}{k_{esc} + k_{uni}} \cdot [N]_{ss} \cdot \exp[-(k_{esc} + k_{uni}) \cdot t] \quad (2.1-35)$$

Da das Massenspektrometersignal proportional zur Teilchenzahl bzw. der Konzentration in der Probenkammer ist, kann man die Konzentrationen durch die Massenspektrometersignale ersetzen. Damit kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante direkt aus dem gemessenen Massenspektrometersignal wie folgt bestimmt werden:

$$k_{uni} = \left(\frac{S_{ss}}{S_{ini}} - 1 \right) \cdot k_{esc} \quad (2.1-36)$$

Zur Berechnung von k_{uni} wird die gemessene gemittelte Effusionsgeschwindigkeitskonstante k_{esc} aus den gepulsten Experimenten benutzt (vgl. Kapitel 2.1.2). Durch Division von k_{uni} durch die Stoßfrequenz ω_A erhält man den Aufnahmekoeffizienten γ .

Bei den Simulationen der Konzentrations-Zeit Verläufe wurde angenommen, dass es unendlich viele freie reaktive Plätze auf der Probenoberfläche gibt, so dass die Aufnahmegeschwindigkeit konstant bleibt und nicht durch die Sättigung durch Belegung der reaktiven Oberflächenplätze beeinflusst wird. Im Gegensatz zu den Simulationen zeigen die realen Aufnahmeexperimente ein viel komplexeres Verhalten. Die Abbildung 2.8 zeigt eine reale Messung des Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Für die gezeigte Messung wurden 548 mg Eisenoxid auf den Probenträger aufgebracht. Nach dem Öffnen des Ventils vom Gasdosiersystem zur Knudsen-Zelle, strömen die Gasmoleküle kontinuierlich durch die Kapillare in die Probenkammer. Nach kurzer Zeit bildet sich ein stationärer Zustand aus und die Anzahl der Moleküle, die in die Probenkammer strömt, ist genauso groß, wie die Anzahl der Moleküle, die die Probenkammer durch die Blende verlässt. Unter Verwendung der Blende mit einem Durchmesser von 12 mm bildete sich ein stationärer Fluss von $F_{in} = 2,96 \cdot 10^{15}$ Moleküle/s aus. Daraus ergibt sich in der Probenkammer eine SO_2 -Konzentration von $4,6 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³. Bei $t = 0$ s wurde der Stempel hochgezogen, so dass sich der

Probenhalter öffnete und die SO_2 -Molekülen mit der Probenoberfläche in Wechselwirkung treten konnte. Zuerst fällt das Signal durch die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Probenoberfläche steil ab, steigt dann aber wieder an. Dabei resultiert der Anstieg des Signals aus der Oberflächensättigung, so dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{uni} und folglich auch die Adsorptionsrate mit der Zeit abnimmt. Das Signal läuft also durch ein Minimum S_{ini} , wobei die Form des Minimums von der Schnelligkeit der Oberflächensättigung abhängig ist. Ist die Oberflächensättigung sehr schnell, so wird das Minimum innerhalb der Relaxationszeit des Experimentes erreicht, so dass für die Bestimmung des initialen Aufnahmekoeffizienten γ ein zu hohes initiales Signal S_{ini} gemessen wird. Die Folge ist, dass der initiale Aufnahmekoeffizient zu klein bestimmt wird. Mit der mittleren Effusionsgeschwindigkeitskonstanten aus den Referenz-Pulsen $k_{esc} = 3,3 \text{ s}^{-1}$ und der Stoßfrequenz der SO_2 -Moleküle mit der zu untersuchenden Oberfläche $\omega = 76,2 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich nach Gleichung (2.1-36) unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung ein initialer Aufnahmekoeffizient von $\gamma = 0,087$.

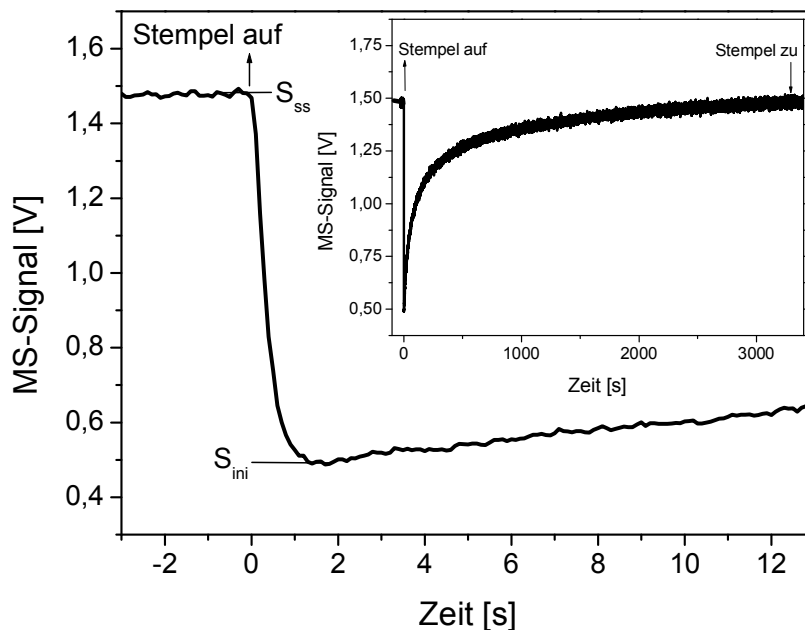


Abbildung 2.8: Zeitlicher Signalverlauf eines Aufnahme-Experimentes bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) von SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen. Die Probe wurde bei 298 K für 20 Stunden unter Vakuum getrocknet. Die Probenmasse von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beträgt $m = 548 \text{ mg}$ und die SO_2 Konzentration in der Probenkammer $[\text{SO}_2] = 4,6 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3$.

Im Gegensatz zu den Messungen unter stationären Gaseinlassbedingungen wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{uni} unter gepulsten Gaseinlassbedingungen aus der Steigung des mono-exponentiellen Abfalls des Signals bestimmt. Für eine Effusionsgeschwindigkeitskonstante von $k_{esc} = 4,55 \text{ s}^{-1}$ und einem Aufnahmekoeffizienten von $\gamma = 0,1$ ($k_{uni} = 7,6 \text{ s}^{-1}$) ergibt sich eine Steigung von $12,2 \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einer Verweilzeit der Gasmoleküle in der Probenkammer von $\tau = 82 \text{ ms}$, in der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{uni} bestimmt werden kann. Im Vergleich der Relaxationszeit unter stationären Gaseinlassbedingungen von 260 ms ist die Relaxationszeit unter gepulsten Gaseinlassbedingungen 3 – 4 mal niedriger. Durch diese geringe Relaxationszeit ist es möglich, den Aufnahmekoeffizienten bei kleineren Reaktionszeiten zu bestimmen, so dass der Einfluss der Oberflächensättigung und der Diffusion der Gasmoleküle in die Probe auf den Aufnahmekoeffizienten geringer ist.

2.1.4 Bestimmung der Reaktionsordnung

Für die heterogene Wechselwirkung der Gasmoleküle mit einer Probenoberfläche wird eine Reaktion der Gasmoleküle mit den freien reaktiven Oberflächenplätzen S(Surf) der Probenoberfläche angenommen. Dieser Prozess kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden.



Folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschreibt die Kinetik dieser Reaktion, wobei Konzentrationen in geschweiften Klammern $\{ \}$ auf Oberflächenspezies, und eckige Klammern $[]$ auf Substanzen in der Gasphase hinweisen:

$$-\frac{d[\text{Gas}]}{dt} = -\frac{d\{\text{S}\}}{dt} = k \cdot \{\text{S}\}^m \cdot [\text{Gas}]^n \quad (2.1-37)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist mit k bezeichnet, m und n sind die Reaktionsordnungen bezüglich der freien reaktiven Oberflächenplätze und des Gases. Mit der Annahme, dass sich die Konzentration an freien reaktiven Oberflächenplätze $\{\text{S}\}$ während der initialen Reaktion nur wenig ändert und somit quasi stationär ist, vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz zu:

$$-\frac{d[\text{Gas}]}{dt} = k' \cdot [\text{Gas}]^n \quad (2.1-38)$$

Logarithmieren der Gleichung führt zu:

$$\log \frac{d[\text{Gas}]}{dt} = n \cdot \log[\text{Gas}] + \log k + \text{const.} \quad (2.1-39)$$

Daraus folgt, dass die Reaktionsordnung n aus der Steigung einer doppelt logarithmischen Auftragung der Reaktionsrate gegen die Gas-Konzentration bestimmt werden kann.

Die Reaktionsrate ist aus der Differenz des eintretenden Flusses F_{in} in die Knudsen-Zelle und dem austretenden Fluss F_{out} erhältlich und entspricht so dem reaktiven Fluss F_R . Da das Massenspektrometersignal proportional zum Teilchenfluss ist (vgl. Kapitel 2.1.2 und 2.1.3), kann die Reaktionsrate direkt aus der Differenz des Signals vor der Reaktion und des Signals während der Reaktion ermittelt werden, indem die erhaltene Differenz mit dem Proportionalitätsfaktor (siehe Kapitel 2.1.5) multipliziert wird.

2.1.5 Bestimmung des Teilchenflusses in die Probenkammer

Der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Massenspektrometersignal und dem Teilchenfluss in die Probenkammer wird ermittelt, indem zuerst der Teilchenfluss gemessen wird. Dazu wird während der kontinuierlichen Gaszufuhr in die Probenkammer die Druckänderung im Gasdosiersystem in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ergibt sich folgende Formel:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{R \cdot T}{V_K} \quad (2.1-40)$$

Hierbei ist p der Druck im Gasdosiersystem, t die gemessene Zeit, n die Stoffmenge und V_K das kalibrierte Volumen des Gasdosiersystems. Multipliziert man mit der Avogadroschen Konstanten N_A , so erhält man die Anzahl an Teilchen, die pro Zeiteinheit in den Reaktor fließen.

$$\frac{dn}{dt} \cdot N_A = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{V_K}{R \cdot T} \cdot N_A = F_{in} \quad (2.1-41)$$

Bei geschlossenem Stempel, also $F_{in}=F_{out}$, und simultaner Aufnahme des zugehörigen Massenpektrometersignals kann man eine Kalibrationskurve erstellen, in der die Signale aus dem Massenspektrum gegen die zugehörigen Flüsse aufgetragen werden (vgl. Abbildung 2.9).

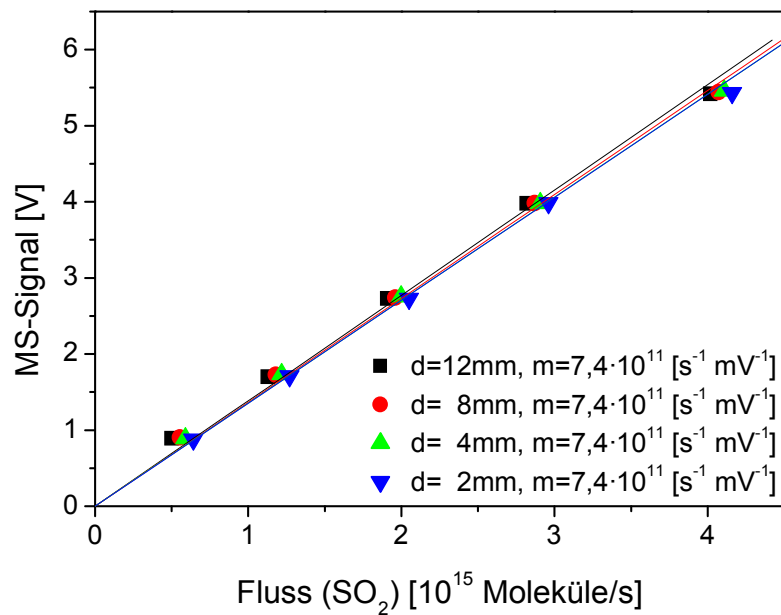


Abbildung 2.9: Exemplarisches Kalibrationsdiagramm von SO_2 zur Ermittlung des Flusses aus dem erhaltenen Spektrometersignal.

Aus der Bestimmung der Geradensteigung erhält man den Proportionalitätsfaktor m . Durch Multiplikation des gemessenen Massenpektrometersignals S mit dem Proportionalitätsfaktor m kann man den Fluss in die Probenkammer bestimmen:

$$F_{in} = m \cdot S = k_{esc} \cdot N \quad (2.1-42)$$

Stellt man nach der Teilchenzahl N um und dividiert durch das Reaktorvolumen, so erhält man die Teilchenkonzentration:

$$[N] = \frac{F_{in}}{k_{esc} \cdot V_R} \quad (2.1-43)$$

Daraus wird ersichtlich, dass die Konzentration im Reaktor sowohl durch den Fluss als auch über die Größe der Blende eingestellt werden kann.

2.2 DRIFT-Spektroskopie

In der Infrarotspektroskopie werden am häufigsten Transmissionsmessungen angewendet, bei denen eine Schwächung des Primärstrahles aufgrund von Absorptionen in der Probe erfolgt. Mit Hilfe einfacher Messanordnungen lassen sich Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase untersuchen. Aus der Bandenlage gewinnt man qualitative Informationen und aus der Bandenintensität kann man mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes quantitative Informationen erhalten.

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-E} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (2.2-1)$$

Dabei ist T die Transmission, I die Strahlung durch die Probe, I_0 die Strahlung durch eine Referenz, E die Extinktion, ε der molare dekadische Extinktionskoeffizient ($\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c die Konzentration (mol l^{-1}) und d die Schichtdicke (cm).

Bei der DRIFT-Spektroskopie (Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie) wird ein Primärstrahl auf eine pulverförmige Probe fokussiert. Das Pulver wirkt wie eine Ansammlung vieler kleiner Spiegel und sorgt so für eine diffuse Reflexion des eindringenden IR-Strahles in alle Richtungen des Halbraumes oberhalb der Probe. Bei dieser Methode kommt es zu einer Schwächung der Strahlung sowohl durch Absorptionen IR-aktiver Spezies als auch durch Reflexionen. Am Detektor des Spektrometers wird daher eine geringere Strahlungsintensität verzeichnet, als man allein aufgrund von Absorptionen in der Probe erwarten würde. Um IR-Spektren mit einem ausreichenden Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erhalten, muss zum einen gewährleistet werden, dass durch eine geeignete messtechnische Anordnung keine gerichtet reflektierte Primärstrahlung detektiert wird. Zum anderen benötigt man Spektrometer mit starken Strahlungsquellen und empfindlichen

Detektoren (Kortüm 1969). Die ersten Anwendungen wurden Ende der 70er Jahre durch Fuller et al. (1978) veröffentlicht.

2.2.1 Apparativer Aufbau

Die Aufnahme der DRIFT-Spektren erfolgt mit dem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66, das über einen Computer mit Hilfe der Software Opus der Firma Bruker gesteuert wird. Das Kernstück des Spektrometers ist ein Michelson-Interferometer, dessen Funktionsweise in der Literatur (Hesse et al. 1991) beschrieben ist. Des weiteren sind eine IR-Quelle und ein Laser vorhanden. Der Laserstrahl dient zum Justieren der Spiegel im FTIR-Gerät und gewährleistet in Verbindung mit dem Dynamic-Alignment des Spektrometers eine maximale Energieausbeute. Sowohl der Laser- als auch der IR-Strahl werden über mehrere Spiegel in den Probenraum geleitet. Dieser Probenraum dient zur Aufnahme einer Messzelle. Nach dem Durchgang durch die Messzelle wird der IR-Strahl auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride-Detektor) geleitet und mit Hilfe der Software Opus das Frequenz-Spektrum errechnet.

Zur Aufnahme von DRIFT-Spektren wurde anstelle einer Messzelle der in der Abbildung 2.10 beschriebene Praying-Mantis-Spiegeleinsatz (Harrick Scientific Corporation) in den Probenraum eingebaut. Dieser Einsatz besteht aus insgesamt sechs Spiegeln und einem Probenhalter für Feststoffproben. Der Strahlengang kann aus der Abbildung 2.10 entnommen werden. Um optimale Spektren zu erhalten, muss der Praying-Mantis-Einsatz so in den Probenraum eingebaut werden, dass der Brennpunkt des Parabolspiegels des Spiegelraumes des Spektrometers genau auf dem Spiegel S1 liegt. Außerdem müssen die Spiegel S1, S2, S5 und S6 sowie die Lage der Probe exakt justiert werden. Die beiden Spiegel S3 und S4 sind als Ellipsoidspiegel ausgelegt. Der vom Spiegel S2 auf den Spiegel S3 fallende IR-Strahl wird von diesem gebündelt und trifft auf die Probenoberfläche. Die diffus reflektierte Strahlung der Probenoberfläche wird von dem zweiten Ellipsoidspiegel S4 aufgefangen und über die Spiegel S5 und S6 in den Detektorraum geleitet. Der Sammel-Ellipsoid S4 ist so angeordnet, dass er sich nicht in der optischen Achse des Fokussier-Ellipsoides S3 befindet. Auf diese Weise wird erreicht, dass hauptsächlich diffus reflektierte Strahlung aufgefangen wird, während die Intensität von gerichteten Reflexionen auf ein Minimum herabgesetzt wird. Aufgrund der speziellen Konstruktion des Praying-Mantis-Einsatzes lassen sich normalerweise bis zu 20% der diffus reflektierten Strahlung der untersuchten Probe auffangen (Harrick Scientific Corporation).

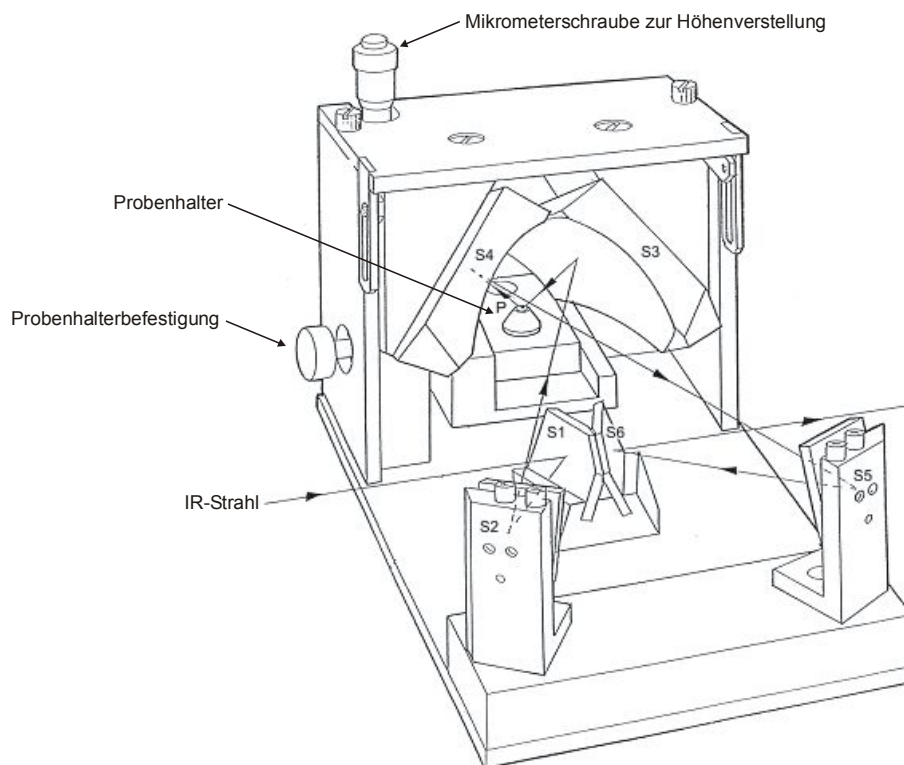


Abbildung 2.10: Der Praying-Mantis-Einsatz für die Probenkammer des FTIR-Spektrometers für die Messung der diffusen Reflexion. Die Skizze zeigt die Anordnung der Spiegel und den Strahlengang des IR-Strahls. Anstelle des Feststoffprobenhalters kann auch die Reaktionszelle eingebaut werden.

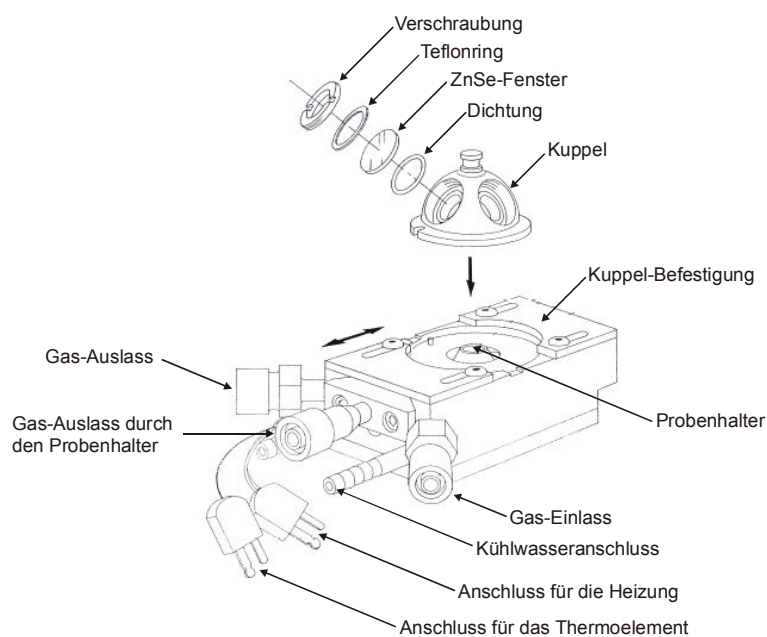


Abbildung 2.11: Reaktionszelle zum Einsatz in die DRIFTS-Optik.

Anstelle des Probenhalters für Feststoffproben kann die Reaktionszelle in den Praying-Mantis-Einsatz eingebaut werden (Abbildung 2.11).

Der zu untersuchende Feststoff befindet sich in dem kegelstumpfförmigen Probenhalter der Reaktionskammer. Die Kuppel dichtet den Probenraum ab und enthält zwei für IR-Strahlen durchlässige ZnSe-Fenster sowie ein Glasfenster zur optischen Kontrolle. Unterhalb des Probenhalters befindet sich eine Heizpatrone (Watlow) und ein Thermoelement (K-Type; Watlow). Mit einem Temperaturregergerät (Watlow Serie 998/999) kann die Temperatur der zu untersuchenden Probe von 298 – 900 K eingestellt werden. Die Reaktionszelle wird mit Wasser gekühlt, damit sich die Wände der Reaktionszelle beim Heizen der Probe nicht miterwärmen und die Dichtungen bei hoher Temperatur nicht beschädigt werden. Die Reaktionszelle besitzt drei Gasanschlüsse, wobei der rechte mit dem Gasdosiersystem verbunden ist, der in der Mitte ist mit der Vakuumpumpe (Pfeiffer Vacuum, DUO 5) verbunden und an dem linken ist ein Ventil zur Belüftung der Reaktionskammer angeschlossen. Dabei ist das Gasdosiersystem ähnlich aufgebaut, wie das der Knudsen-Zelle. Es wird über eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vacuum, Duo 5) evakuiert und der Druck des zu untersuchenden Gases wird mit einem Druckmesser (MKS, Baratron 622, 0,01 – 10 Torr) eingestellt. Der Druck in der Reaktionszelle wird mit einem Druckmesser (MKS, Baratron 522, 0,01 – 10 Torr) kontrolliert. In der Abbildung 2.12 ist ein Querschnitt durch die Reaktionszelle und der Strahlengang in dem Praying-Mantis-Einsatz bei eingebauter Reaktionszelle dargestellt.

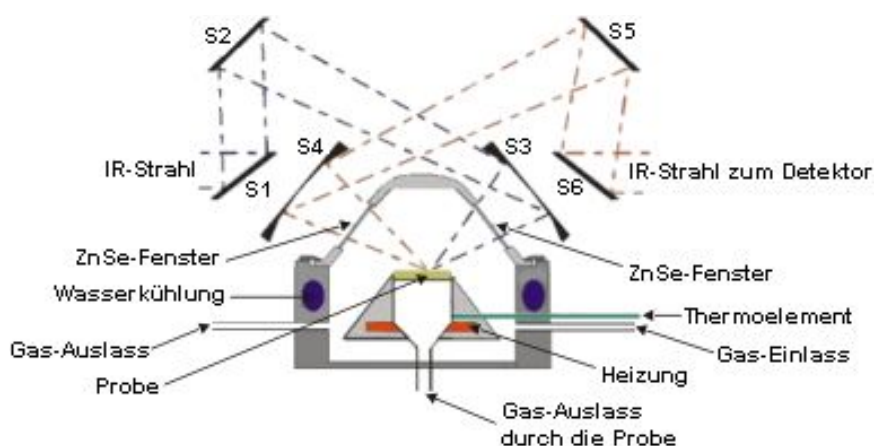


Abbildung 2.12: Aufbau und Strahlengang der DRIFTS-Optik mit Reaktionszelle

Wird die Reaktionszelle für Untersuchungen von heterogenen Reaktionen in das Praying-Mantis-System eingebaut, gelangt nur noch ein wesentlich geringerer Anteil der diffus reflektierten Strahlung auf den Sammel-Ellipsoid, nämlich der Teil, der durch das ZnSe-Fenster die Reaktionszelle verlassen kann.

Die Schwingungsspektren wurden in einem Bereich von $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Es wurde jeweils über 100 Einzelspektren gemittelt, was zu einer Zeitauflösung von einer Minute führte. Das FTIR-Spektrometer führt keine direkten Differenzmessungen gegen einen Standard durch, wie es ein klassisches Zwei-Strahl-Spektrometer ermöglicht. Stattdessen werden nur Ein-Kanal-Spektren aufgenommen. Die Berechnung der Absorption erfolgt dann numerisch gegen ein zuvor aufgenommenes Hintergrundspektrum. Bei allen Experimenten mit reaktiven Gasen wurde das Spektrum der unreaktierten Substanz unmittelbar vor der Reaktion als Hintergrundspektrum aufgenommen. Um die Konzentration von Wasserdampf und Kohlendioxid im Strahlengang möglichst gering und konstant zu halten, wurde der Innenraum des Praying-Mantis-Einsatzes kontinuierlich mit trockener Luft gespült.

2.2.2 Messprinzip

Beim Durchgang durch eine streuende Probe wird die Strahlung teilweise absorbiert. In Bereichen starker Absorption steht daher weniger Strahlung für diffuse Reflexion zur Verfügung als in absorptionsarmen Spektralbereichen. Vergleicht man ein Transmissions- mit einem diffusen Reflexionsspektrum, so ergeben sich, unter der Annahme konstanten Streuverhaltens, bei identischen Bandenlagen unterschiedliche Bandenintensitäten. Banden, die im Transmissionsspektrum hohe Intensitäten besitzen, weisen im Spektrum der diffusen Reflexion geringere Intensitäten auf und umgekehrt. Diese Nivellierung wird durch die Mittelung über verschieden lange Wege durch die streuende Probe erklärt (Korte 1990). Hieraus ergibt sich aber gleichzeitig ein enormer Vorteil für die diffuse Reflexionsspektroskopie. Banden, die im Transmissionsspektrum aufgrund ihrer geringen Intensität kaum nachweisbar sind, werden im diffus reflektierten Spektrum deutlicher sichtbar.

Die diffuse Reflexionsspektroskopie wird im Allgemeinen über eine Zweikonstanten-Theorie, die in den 30iger Jahren von Kubelka und Munk (Kubelka et al. 1931) entwickelt wurde, beschrieben. Sie ersetzt das Lambert-Beer'sche Gesetz der Transmissionspektroskopie und führt bei konstantem Streumodul zu einem Spektrum, das sich

komplementär zu Transmissionsspektren verhält, wobei sich jedoch die Absorptionsbanden weniger voneinander unterscheiden. So liegt auch in diesem Spektrum eine direkte Proportionalität zwischen der Konzentration des Analyten und der Reflektivität der Probe vor.

Das phänomenologische Modell von Kubelka und Munk setzt voraus, dass der reflektierte Anteil der Strahlung isotrop, also winkelunabhängig ist. Damit soll sichergestellt werden, dass jede Schicht, in die man sich die Probe parallel zerlegt denken kann, in Einstrahlungs- wie in Reflexionsrichtung mit gleicher Winkelverteilung des Strahlungsflusses bestrahlt wird. Dies verlangt auch, dass die Probe von außen diffus bestrahlt wird, was allerdings in der Praxis nicht gegeben ist. Diese Bedingung ist weitgehend erfüllt, wenn das zu untersuchende Medium aus dicht gepackten, ungleichmäßig geformten Teilchen besteht, deren Größe kleiner oder gleich der Wellenlänge des Lichtes ist. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, sollte die Partikelgröße der untersuchten Proben konstant sein, da die Spektren stark von der Partikelgröße abhängen. Außerdem stellen Packungsdichte und Homogenität ein wesentliches Kriterium dar, um reproduzierbare quantitative Untersuchungen an pulverförmigen Proben durchzuführen.

Der Ansatz von Kubelka und Munk basiert auf eine eindimensionale Bilanzierung des Strahlentransportes. Man betrachtet eine Probe, die in der Ebene ihrer Oberfläche und in einer Richtung senkrecht dazu unendlich ausgedehnt ist. Dabei wird nur der Strahlungsfluss entlang der senkrechten Achse berücksichtigt. Aussagen über die Verteilung in radialer Richtung, parallel zur Oberfläche, werden nicht getroffen. Der Reflexionsgrad umfasst somit alle austretende Strahlung, gleichgültig, wo Reflexion und Absorption in der Probe erfolgen. Aus der Wechselwirkung der Strahlung mit der Probe folgt eine Schwächung des Strahlungsflusses und eine Richtungsumkehr. Diese werden durch ein Absorptionsmodul K und ein Streumodul S beschrieben. Das Absorptionsmodul K ist durch folgende Gleichung definiert:

$$K = 2 \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot c \quad (2.2-2)$$

Das Streumodul S wird für die meisten Anwendungen als konstant betrachtet. Beide Größen sind wellenzahlabhängig und haben die Dimension einer reziproken Länge.

Zur Herleitung der Kubelka-Munk-Funktion (Kubelka et al. 1931) zerlegt man die Probe in mehrere Schichten. Auf jede Schicht der Probe fällt Strahlung von zwei Seiten, zum einen

von der von außen bestrahlten Oberfläche und in umgekehrter Richtung durch die, von den darunter liegenden Schichten, reflektierte Strahlung. Beide Strahlungsflüsse werden durch Absorption und Streuung in einer Schicht vermindert, wobei eine Verstärkung des Strahlungsflusses durch die Streuung des entgegen gesetzten Strahlungsflusses erfolgt. An einer beliebigen Stelle beträgt die Intensität der nach unten gehenden Strahlung i und der durch Reflexion, Brechung und Beugung nach oben gehenden Strahlung j (vgl. Abbildung 2.13).

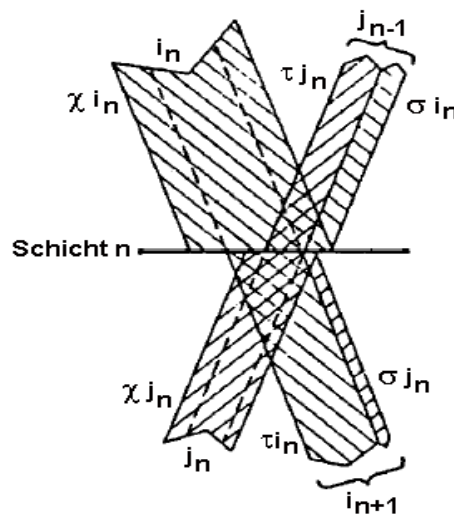


Abbildung 2.13: Wirkung einer streuenden und absorbierenden Schicht auf die auftreffenden Strahlungsflüsse i_n und j_n , wobei χ , σ , und τ die absorbierten, gestreuten und durchgelassenen Anteile bezeichnen (die Winkelverteilung der Strahlung wurde nicht berücksichtigt) (Korte 1990).

Betrachtet man eine differentielle Schicht der Dicke dx , so wird ein konstanter Anteil der durch die Schicht durchtretenden Strahlung absorbiert und gestreut. Dadurch wird beim Durchgang durch die Schicht die nach unten gehende Strahlung i mit folgendem Betrag geschwächt:

$$(S + K) \cdot i \cdot dx$$

Da die nach oben gehende, bereits gestreute Strahlung j wiederum nach unten gestreut wird, lässt sich der Betrag ihrer Schwächung analog beschreiben:

$$(S + K) \cdot j \cdot dx$$

Die der nach unten gehenden Strahlung durch Streuung (nicht durch Absorption) entzogene Intensität erhöht die Intensität der nach oben gehenden Strahlung und umgekehrt. Aus dieser Überlegung ergeben sich zwei simultane Differentialgleichungen:

$$-di = (S + K) \cdot i \cdot dx + S \cdot j \cdot dx \quad (2.2-3)$$

$$dj = (S + K) \cdot j \cdot dx + S \cdot i \cdot dx \quad (2.2-4)$$

Die Differentialgleichungen (2.2-3) und (2.2-4) werden durch i bzw. j dividiert und anschließend addiert. Man erhält:

$$d \ln \frac{j}{i} = -2(S + K) \cdot dx + \left(\frac{i}{j} + \frac{j}{i} \right) \cdot S \cdot dx \quad (2.2-5)$$

Setzt man $\frac{j}{i} = z$ ein und trennt die Variablen, so ergibt sich folgende Gleichung, die über die gesamte Schichtdicke, bzw. in den angegebenen Grenzen integriert werden muss:

$$\int_{R_d}^{R_0} \frac{dz}{z^2 - \frac{S+K}{S} \cdot z + 1} = z \cdot \int_d^0 dx \quad (2.2-6)$$

Dabei ist R_0 der Reflexionsgrad der darunter liegenden Schicht bzw. des Untergrundes, R_d der Reflexionsgrad der betrachteten Schicht bzw. der Probenoberfläche und d die Dicke der Schicht bzw. der Probe. Die Reflexionsgrade R_0 bzw. R_d sind definiert als Verhältnis von rückläufigen Strahlungsfluss zu einlaufendem Strahlungsfluss. Sie sind dimensionslos und nehmen Werte zwischen Null und Eins an. Durch Partialbruchzerlegung lässt sich die Gleichung (2.2-6) in den angegebenen Grenzen integrieren und man erhält:

$$\ln \frac{\left(R_d - \frac{S+K}{S} - \sqrt{\left(\frac{S+K}{S} \right)^2 - 1} \right) \cdot \left(R_0 - \frac{S+K}{S} + \sqrt{\left(\frac{S+K}{S} \right)^2 - 1} \right)}{\left(R_0 - \frac{S+K}{S} - \sqrt{\left(\frac{S+K}{S} \right)^2 - 1} \right) \cdot \left(R_d - \frac{S+K}{S} + \sqrt{\left(\frac{S+K}{S} \right)^2 - 1} \right)} = 2 \cdot S \cdot d \cdot \sqrt{\left(\frac{S+K}{S} \right)^2 - 1} \quad (2.2-7)$$

Unter der Annahme einer unendlich dicken Schicht gilt für $R_0 = 0$ und $\lim d \rightarrow \infty$, damit lässt sich die Gleichung (2.2-7) nach R_d auflösen und es ergibt sich:

$$R_d = R_\infty = \frac{S+K}{S} - \sqrt{\left(\frac{S+K}{S}\right)^2 - 1} \quad (2.2-8)$$

Dabei ist R_∞ der Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht bzw. Probe. Löst man die Gleichung (2.2-8) nach K/S auf, so gelangt man zu der Kubelka-Munk-Gleichung, die in der diffusen Reflexionsspektroskopie angewendet wird:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad (2.2-9)$$

Entsprechend der Gleichung (2.2-9) gelangt man somit durch die Einführung des Absorptionsmodules K und des Streumodules S zu einer direkten Proportionalität zwischen $F(R_\infty)$ und dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] bzw. der Konzentration c [mol l^{-1}]. Auf diese Weise kann das Spektrum zur Identifizierung eines Analyten bzw. zur quantitativen Analyse eingesetzt werden.

Um den Reflexionsgrad R_∞ einer Probe bestimmen zu können, muss man eine Referenzmessung mit einer anderen Probe durchführen, welche die auffallende Strahlung möglichst vollständig und diffus reflektiert, ohne zu absorbieren, d. h. die Referenzprobe sollte im Idealfall einen Reflexionsgrad von Eins besitzen. Dies kann in der Praxis nicht erreicht werden, da auch hochreine Substanzen immer eine geringe Absorption zeigen. Deshalb verwendet man in der Regel diejenige Substanz als Referenz, die zur Verdünnung der Probe eingesetzt wird oder eine Probe, die möglichst keine IR-Absorptionen in dem zu untersuchenden Bereich aufweist. Der Reflexionsgrad R_∞ wird analog des Transmissionsgrades als Quotient der Strahlungsintensität mit Probe zu der Strahlungsintensität mit Referenzsubstanz ermittelt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Methoden, die auf diffuser Reflexion beruhen, komplementär sind zu Transmissionsmessungen. Voraussetzung zu ihrer Anwendung ist lediglich, dass die Proben streuen. Ist dies nicht der Fall, können jedoch durch Verdünnung

mit einem stark streuenden Material ebenfalls DRIFT-Spektren aufgenommen werden. Mit diffuser Reflexion arbeitende Methoden eignen sich besonders gut für Messungen im Bereich geringer Absorption. Sie erlauben die Messung von Oberflächenänderungen bei heterogenen Reaktionen, z. B. durch adsorbierte Moleküle (Vogt et al. 1994, Börensens et al. 2000, Ullerstam et al. 2003). Zusätzlich lassen sich aber auch Untersuchungen an Proben durchführen, die mit Transmissionsmessungen aufgrund ihrer starken Absorptionen nicht zugänglich sind, wie z. B. Kohlen (Fuller et al. 1985, Barth et al. 1995) und Ruße (Akhter et al. 1991, Setiabudi et al. 2004, Muckenhuber et al. 2007). Ein großer Vorteil der Methoden auf Basis diffuser Reflexion ist, dass normalerweise keine besondere Probenvorbereitung notwendig ist. Somit ist die zerstörungsfreie Untersuchung oberflächennaher Schichten in situ möglich.

2.3 Ionenchromatographie

Nach der Durchführung der zu untersuchenden Reaktion in der Knudsen-Zelle bzw. DRIFTS-Zelle wurde die absolute Anzahl der während der Reaktion gebildeten Anionen ionenchromatographisch bestimmt. Dazu wurden die Proben in einen Kunststoffbecher überführt und mit 5 ml entionisiertem Wasser versetzt. Der Becher wurde verschlossen und für 30 min im Ultraschallbad behandelt, um sämtliches auf der Probe befindliche Sulfat und Sulfit in Lösung zu bringen. Anschließend wurde 1 ml der Lösung mit einer Einwegspritze entnommen und durch einen aufgesetzten Spritzenfilter (45 µm Porengröße) manuell in die Probenschleife (25 µl) des Ionenchromatographen (Dionex DX 120) eingegeben. Die Pumpe förderte als Eluenten eine 9 mmol Na₂CO₃-Lösung durch das ionenchromatographische System; dabei wurde bei einem Fluss von 1 ml/min und einem Druck von 17 MPa gearbeitet. Als Trennsäule wurde eine Anionen-Trennsäule (AS-9-HC) verwendet. Der Nachweis erfolgte nach Neutralisation des Eluenten in einem Selbst-Regenerierenden-Suppressor durch einen Leitfähigkeitsdetektor. Zur Kalibrierung des Ionenchromatographen wurden vier Standardlösungen vermessen, deren Sulfat-Konzentrationen im Bereich der zu untersuchenden Proben lagen. Zur Überprüfung der Reinheit der verwendeten Feststoffe wurden Blindproben vermessen. So konnte sichergestellt werden, dass die verwendeten Feststoffe nicht mit den zu untersuchenden

Anionen kontaminiert waren. Außerdem wurde auf diese Weise der natürliche Anionengehalt des unreaktierten Saharastaubs berücksichtigt.

Die bei der Reaktion mit SO_2 gebildeten Sulfit-Ionen konnten mit der verwendeten Anionen-Trennsäule nicht direkt bestimmt werden. Deshalb wurde nach der Untersuchung des Sulfat-Gehalts der Proben die Lösungen mit 0,1ml einer 30%igen H_2O_2 -Lösung versetzt und so das Sulfit zum Sulfat zu oxidiert. Anschließend wurde der Gesamtgehalt an Sulfat der Proben ionenchromatographisch bestimmt. So wurde aus der Differenz des Gesamtgehalts an Sulfat und des Sulfatgehalts vor der Oxidation der Gehalt an Sulfit-Ionen bestimmt.

2.4 Verwendete Chemikalien

Als Modellsubstanz zur Untersuchung der heterogenen Reaktionen von Mineralstäuben in der Atmosphäre wurde der Saharastaub ausgewählt. Die Sahara stellt die größte zusammenhängende Wüstenfläche der Welt dar und muss als die bedeutendste Quelle für Mineralstaub angesehen werden (Schütz 1987). Der Saharastaub wurde von R. Losno, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Universität Paris, zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um eine Bodenprobe von der Insel Sal. Die Insel Sal gehört zu den Kapverdischen Inseln und ist der Küste West-Afrikas vorgelagert. Sie besteht zu mehr als 95% aus Saharastaub, der dort als Löß während des Holozäns vor ca. 10000 Jahren abgelagert wurde. Diese Inselgruppe liegt in einem Seegebiet, das unter permanentem Zustrom von mineralischem Aerosol aus der Sahara liegt (vgl. Abbildung 2.14). Das auf den Kapverdischen Inseln zu findende mineralische Aerosol wird von Jaenicke et al. (1978) umfassend beschrieben.

Eine genaue Beschreibung der Entnahmestelle, sowie eine umfassende mineralogische Beschreibung des Saharastaubs ist bei Rognon et al (1996) zu finden. Eine Elementaranalyse mit Röntgenfluoreszenz und induktiv gekoppelter Plasma-Atom-Emissions-Spektroskopie wurde von Desboeufs (1999) durchgeführt. Diese Ergebnisse werden in Abbildung 2.15 dargestellt und mit dem Vorkommen im Sediment verglichen.

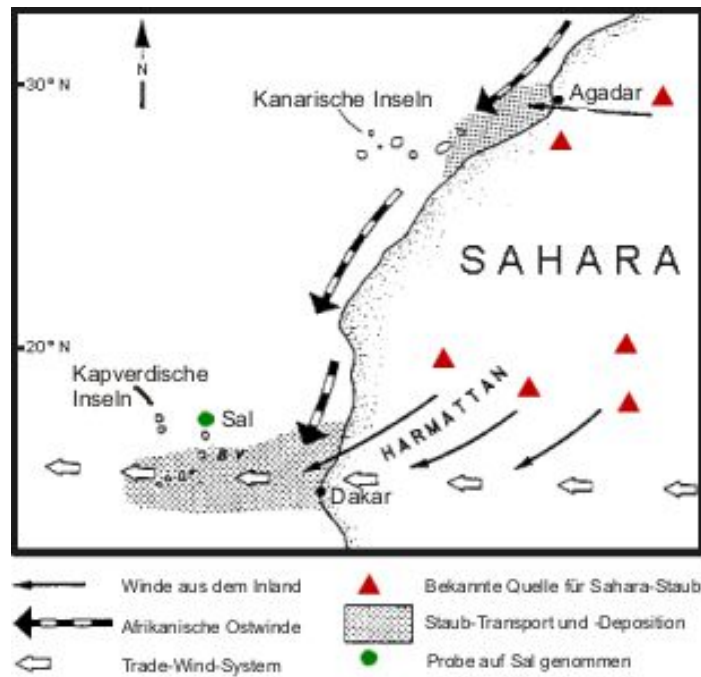


Abbildung 2.14: Quellgebiete und Hauptausbreitungsrichtung von Saharastaub (Rognon et al. 1996)

Als weitere Modellsubstanz für Mineralstauboberflächen wurde Eisen(III)oxid benutzt. Eisen ist unter anderem ein Hauptbestandteil des Saharastaubs. Das Eisen(III)oxid wurde kommerziell bezogen ($>99,9\%$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Merck) und ist damit, im Gegensatz zum Saharastaub, in beliebiger Menge verfügbar.

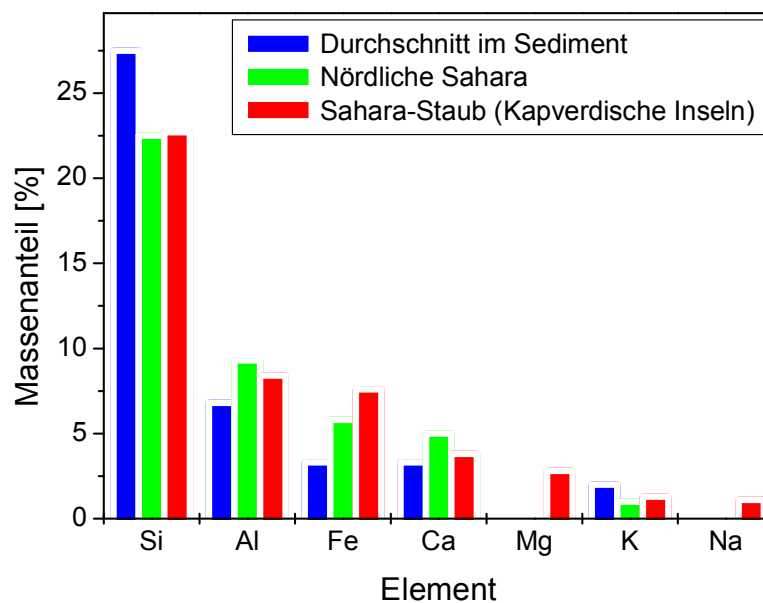


Abbildung 2.15: Elementar-Zusammensetzung typischer mineralischer Aerosole, erweitert nach Gomes et al. (1993).

In der Abbildung 2.16 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Saharastaub-Partikels und eines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikels dargestellt.

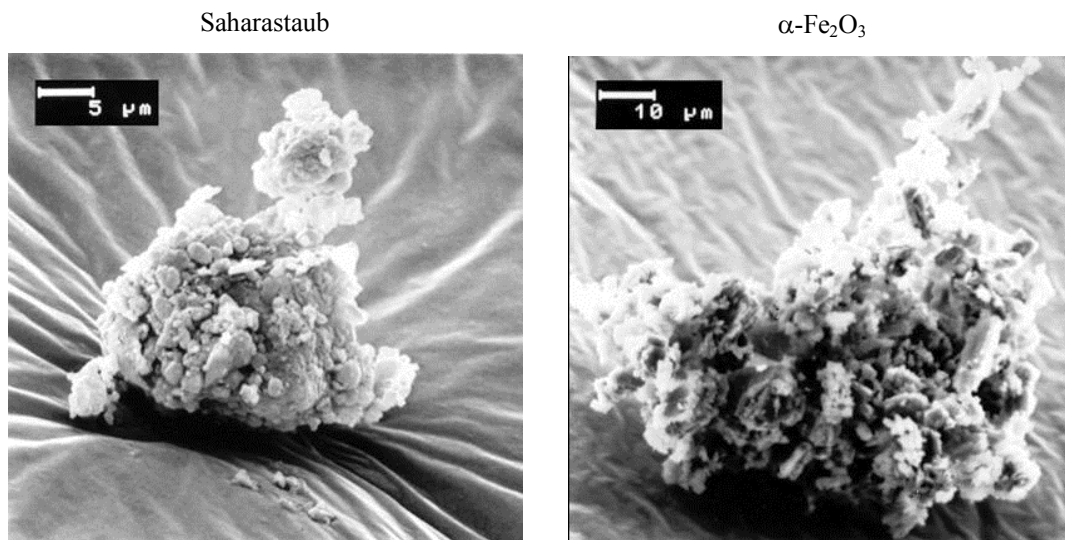


Abbildung 2.16: Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Saharastaub-Partikels (links) und eines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikels (rechts).

Die verwendeten Gase zur Untersuchung der heterogenen Reaktion waren Schwefeldioxid (SO_2 , 4.5, Messer) und Stickstoffdioxid (NO_2 , 1.8, Messer). Zur Verwendung wurden die Gase jeweils in einem zwei Liter Rundkolben mit Kühlfinger abgefüllt. Um die Reinheit der Gase auch nach längerer Zeit zu gewährleisten, wurde in regelmäßigen Abständen das Gas im Kühlfinger bei 195 K (Ethanol/Trockeneisbad) einkondensiert. Dabei bildeten sich bei beiden Gasen weiße Kristalle und die überschüssige Luft wurde abgepumpt. Die Reinheit der Gase wurde routinemäßig mit Hilfe der Massenspektrometrie überprüft.

2.5 Probenvorbereitung, Probencharakterisierung und Referenzmessungen

2.5.1 Probenvorbereitung für die Messungen in der Knudsen-Zelle

Für die Untersuchung der heterogenen Reaktion in der Knudsen-Zelle wurde eine bestimmte Menge an Feststoff (100 – 1000 mg) in einem Kunststoff-Becherglas abgewogen. Die abgewogene Probenmenge wurde auf den entsprechenden Probenträger gegeben und mit ca. 0,5 ml entionisiertem Wasser versetzt. Die so erhaltene Suspension

wurde dann gleichmäßig auf den Probenhalter verteilt und auf einer vorgeheizten Heizplatte bei etwa 100 °C getrocknet. Um den Massenverlust durch das Auftragen der Probenmasse auf den Probenträger zu berücksichtigen, wurden die Probe nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) nochmals gewogen und anschließend in den Probenhalter der Knudsen-Zelle eingebaut. In der Abbildung 2.17 ist exemplarisch die Bedeckung der Probenhalteroberfläche in Abhängigkeit von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Masse dargestellt.

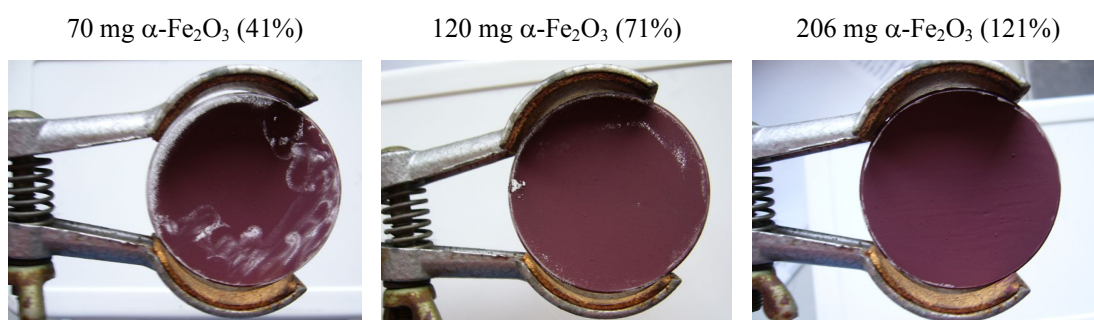


Abbildung 2.17: Verteilung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auf der Probenhalteroberfläche in Abhängigkeit von der Probenmasse.

Für die Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten ist es wichtig, dass die Oberfläche des Probenträgers vollständig mit der zu untersuchenden Probe belegt ist, da der Aufnahmekoeffizient das Verhältnis zwischen den reaktiven Stößen zu der Gesamtzahl an Stößen auf der zu untersuchenden Probenoberfläche beschreibt. Dabei wird zur Berechnung der Gesamtzahl an Stößen mit der zu untersuchenden Probenoberfläche die geometrische Oberfläche des Probenträgers verwendet (siehe Gleichung 2.1-13). Ist der Probenträger nicht vollständig mit der Probe belegt, so ist die effektive reaktive Oberfläche kleiner als die geometrische Oberfläche des Probenträgers, so dass der Aufnahmekoeffizient zu klein bestimmt wird.

Um zu überprüfen, ob sich die Teilchenstruktur durch das Hinzugeben von H_2O für die Verteilung der Proben auf dem Probenträger verändert, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Feststoffproben nach der Verteilung auf dem Probenträger mit und ohne das Hinzugeben von H_2O angefertigt. In der Abbildung 2.18 sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Saharastaub exemplarisch dargestellt.

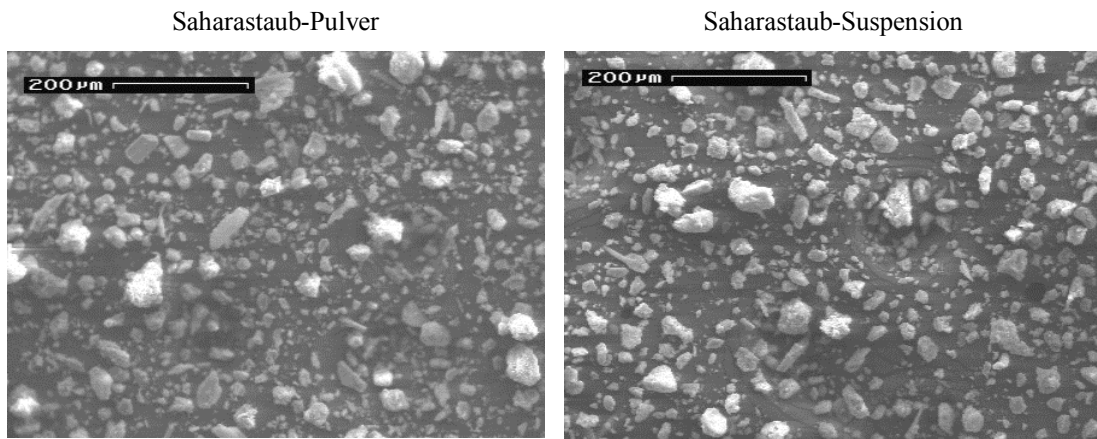


Abbildung 2.18: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Saharastaub nach der Verteilung auf der Probenträgeroberfläche (links: reines Pulver, rechts: H₂O Suspension).

Vergleicht man die elektronenmikroskopischen Aufnahmen miteinander, so kann man keine Veränderung der Teilchenstruktur durch das Hinzugeben von H₂O für die Verteilung der Feststoffproben auf den Probenträger erkennen. Dies gilt ebenso für die α -Fe₂O₃-Proben.

2.5.2 Trocknung der Proben in der Knudsen-Zelle

Nachdem der entsprechende Probenhalter mit der zu untersuchenden Probe an der Knudsen-Zelle angeschlossen wurde, wurden die Proben unter Hochvakuum (10^{-7} bar) bei den für das Experiment relevanten Temperaturen getrocknet. Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung wurden die Proben auf Restfeuchtigkeit untersucht. Hierzu wurde zuerst das Hintergrundsignal von H₂O (m/e 18) im Reaktor ohne Gaseinfluss durch das Massenspektrometer aufgenommen. Dabei war die Probe durch den Stempel von dem restlichen Reaktor isoliert. Typischerweise wurde ein H₂O-Fluss von $5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/s gemessen, was einer H₂O Hintergrundkonzentration von $4,4 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³ entspricht. Sobald sich das Signal stabilisiert hatte, wurde der Stempel hochgezogen. Steigt das Massenspektrometersignal an, so findet eine weitere Desorption von Wassermolekülen statt, so dass die Feststoffprobe noch weiter getrocknet werden kann. Bleibt das Signal am Massenspektrometer konstant, so befindet sich das Wasser auf der Oberfläche der Feststoffprobe mit dem Wasser in der Knudsen-Zelle im Gleichgewicht. Eine weitere Trocknung ist unter diesen Bedingungen nicht möglich und die Probe wurde für „Trocken“

erklärt, so dass mit der Untersuchung der heterogenen Reaktion fortgefahren werden kann (vgl. Kapitel 2.1).

Um den Einfluss der Oberflächentemperatur auf die Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche desorbieren, zu untersuchen, wurde der Verlauf der Desorption bei verschiedenen Oberflächentemperaturen gemessen. Dazu wurde nach Einbau der zu untersuchenden Probe in die Probenkammer der Stempel geöffnet und nachdem der Druck in der Spektrometerkammer auf 10^{-6} mbar gesunken war, das Massenspektrometer angeschaltet. Anschließend wurde der Probenhalter aufgeheizt, so dass etwa nach ein bis zwei Minuten die entsprechende Trocknungstemperatur der zu untersuchenden Probe erreicht wurde. In der Abbildung 2.19 sind die zeitlichen Verläufe der H_2O -Flüsse für verschiedene Trocknungstemperaturen dargestellt.

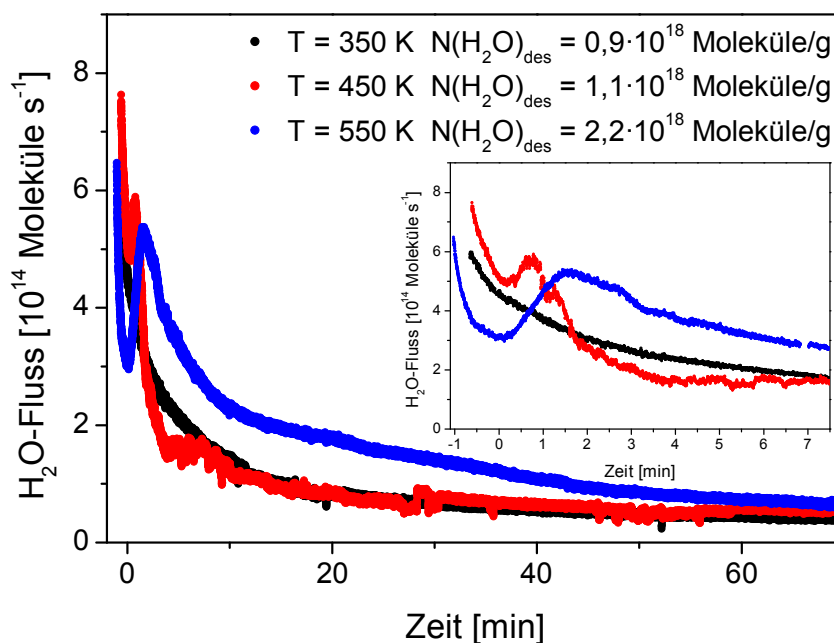


Abbildung 2.19: Zeitlicher Verlauf des H_2O -Flusses bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen. Die verwendete Probenmasse beträgt hier jeweils rund 300 mg $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Aus der Fläche unter dem Kurvenverlauf des H_2O -Flusses wurde die Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der Probenoberfläche desorbieren, bestimmt. Bei einer Trocknungstemperatur von 350 K desorbieren $(0,9 \pm 0,1) \cdot 10^{18}$ H_2O Moleküle/g von der

Probenoberfläche. Dabei nimmt das Massenspektrometersignal langsam ab, bis es nach etwa 60 Minuten konstant bleibt, so dass dann keine weitere Trocknung der Probenoberfläche mehr erreicht wird. Bei einer Trocknungstemperatur von 450 K steigt das Massenspektrometersignal bis zum Erreichen der Trocknungstemperatur deutlich an. Danach fällt das Signal schneller als bei einer Trocknungstemperatur von 350 K ab und besitzt nach etwa 10 Minuten den gleichen Signalverlauf wie bei einer Trocknungstemperatur von 350 K. Da sich die Anzahl der desorbierten H_2O -Moleküle bei einer Trocknungstemperatur von 450 K im Vergleich zu der Trocknungstemperatur von 350 K nicht signifikant ändert, lässt sich daraus schließen, dass ein Teil der desorbierenden H_2O -Moleküle auf Grund der höheren Oberflächentemperatur schneller desorbiert. Bei einer Trocknungstemperatur von 550 K steigt das Massenspektrometersignal bis zum Erreichen der Trocknungstemperatur noch höher an und nimmt dann langsamer ab, als bei den beiden anderen niedrigeren Trocknungstemperaturen. Die Anzahl an desorbierten H_2O Molekülen ist mit $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{18}$ Moleküle/g doppelt so groß, so dass bei einer Trocknungstemperatur von 550 K ein höherer Trocknungsgrad der Probenoberfläche erreicht wird. Die Anzahl der desorbierenden H_2O -Moleküle ist damit sowohl von der Trocknungszeit, als auch von der Trocknungstemperatur abhängig. Bei einer Trocknungstemperatur von 600 K steigt die Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der Probenoberfläche desorbieren, auf $(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{18}$ Moleküle/g an.

Im Folgenden wurde untersucht, ob das Wasser, welches bei der Probenvorbereitung verwendet wird, die Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der Probenoberfläche desorbieren, beeinflusst. Um die Probe auf dem Probenträger zu verteilen, wurde normalerweise die Probenmasse mit ca. 0,5 ml Wasser versetzt. Um zu überprüfen, ob die Anzahl der H_2O -Moleküle die von der Probenoberfläche desorbieren von der Zugabe des Wassers abhängig ist, wurden die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben mit ca. 0,5 ml Aceton versetzt und auf der Oberfläche des Probenträgers verteilt. Ansonsten erfolge die Probenvorbereitung wie im Kapitel 2.4 beschrieben und zur Messung der Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der Probenoberfläche desorbieren, wurde analog wie in den vorigen Messungen verfahren. In der Abbildung 2.20 wird der zeitliche Verlauf des H_2O -Flusses der Probe die mit Aceton verteilt wurde mit der Probe die mit H_2O verteilt wurde bei einer Trocknungstemperatur von 550 K verglichen.

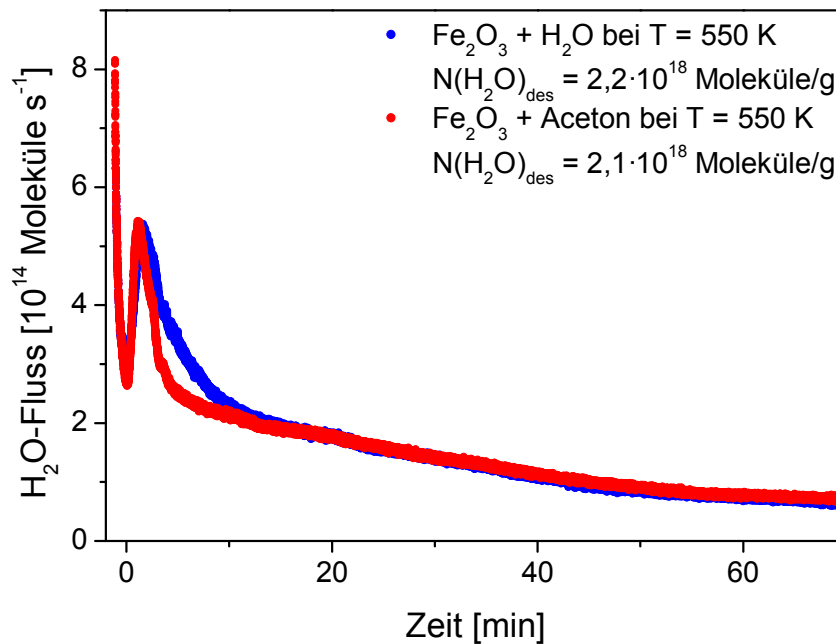


Abbildung 2.20: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des H_2O -Flusses zweier unterschiedlich vorbereiteter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben. Die verwendeten Probenmassen betragen hier jeweils rund 300 mg $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Bis zum Erreichen der Trocknungstemperatur von 550 K steigt das H_2O -Signal der unterschiedlich vorbereiteten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben ähnlich an und erreicht etwa nach 1,5 Minuten den gleichen maximalen Wert. Danach nimmt das H_2O -Signal der mit Aceton verteilten Probe schneller ab und erreicht nach etwa 10 Minuten den gleichen Signalverlauf, wie die Probe die mit Wasser auf der Probenträgeroberfläche verteilt wurde. Bei der mit Aceton verteilten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe desorbieren $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{18} \text{ H}_2\text{O}$ -Moleküle/g. Damit ist die Anzahl der desorbierenden H_2O -Moleküle nahezu genau so groß, wie die Anzahl der H_2O -Moleküle, die bei der Verteilung der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe mit Wasser desorbieren. Daraus lässt sich schließen, dass die Anzahl der desorbierenden H_2O -Moleküle nicht durch die Zugabe von Wasser zur Verteilung der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe erhöht wird. Vielmehr werden die H_2O -Moleküle, die während des Trocknungsvorgangs von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche desorbieren, durch die natürliche Luftfeuchtigkeit von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probenoberfläche aufgenommen oder sind schon vorher auf der Probenoberfläche vorhanden.

Um die Temperaturabhängigkeit der desorbierenden H_2O -Moleküle genauer zu untersuchen, wurde nach einer Trocknungszeit von 20 Stunden bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) die Oberflächentemperatur der Probe um 4 K pro Minute von 298 bis 600 K erhöht und am Massenspektrometer simultan das H_2O -Signal aufgenommen. In der Abbildung 2.21 ist der Verlauf des H_2O -Flusses in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur dargestellt.

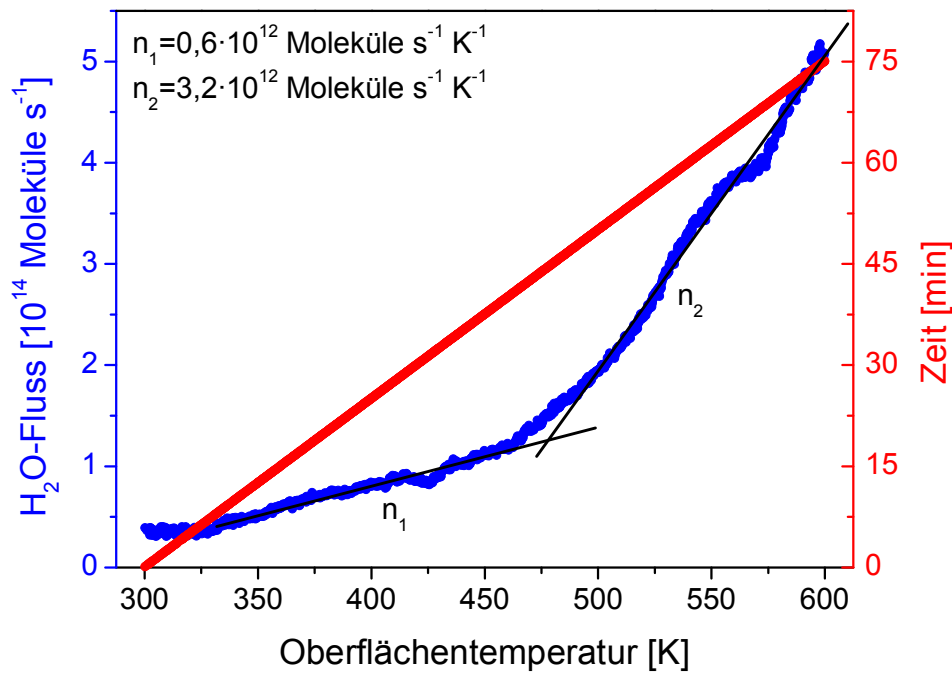


Abbildung 2.21: Verlauf des H_2O -Flusses in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Mit zunehmender Oberflächentemperatur (4 K/min) steigt die Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche desorbieren immer weiter an. Die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Masse beträgt hier 314 mg .

Die Auftragung des H_2O -Flusses gegen die Oberflächentemperatur zeigt, dass sich mit steigender Oberflächentemperatur der H_2O -Fluss bis etwa 325 K nicht ändert. Ab einer Oberflächentemperatur von 325 K bis etwa 460 K nimmt der H_2O -Fluss relativ langsam aber konstant zu. Aus der Steigung des H_2O -Flusses wurde die Desorptionsrate für diesen Temperaturbereich zu $n_1 = 0,6 \cdot 10^{12} \text{ Moleküle s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt. Ab einer Oberflächentemperatur von über 460 K steigt der H_2O -Fluss viel schneller an und geht dann im Temperaturbereich von 500 K bis 600 K in einen konstanten Anstieg des H_2O -Flusses über. Die Änderung der Desorptionsrate in diesem Temperaturbereich beläuft sich auf

$n_2 = 3,2 \cdot 10^{12}$ Moleküle $s^{-1} K^{-1}$ und ist damit rund fünfmal größer als bei einer Oberflächentemperatur unterhalb von 460 K.

Dies deutet darauf hin, dass sich im Temperaturintervall von 298 K bis 460 K trotz Erhöhung der Oberflächentemperatur die Anzahl der von der Probenoberfläche adsorbierten H_2O -Moleküle nicht wesentlich erhöht und somit annähernd der gleiche Trocknungsgrad der Probe erreicht wird. Erst ab einer Oberflächentemperatur von über 460 K steigt mit zunehmender Oberflächentemperatur die Anzahl der desorbierenden H_2O -Moleküle stark an, so dass hier mit zunehmender Oberflächentemperatur ein höherer Trocknungsgrad der Probe erreicht wird (vgl. Abbildung 2.19). Aus den beiden unterschiedlichen Desorptionsraten folgt, dass auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten an H_2O -Molekülen mit einem Verhältnis von 1:2 existieren.

Weiterhin wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Desorption der H_2O -Moleküle von der Saharastaub-Oberfläche untersucht. Dazu wurde auch hier nach einer Trocknungszeit von 20 Stunden bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) die Oberflächentemperatur der Probe um 4 K pro Minute von 298 bis 550 K erhöht und am Massenspektrometer simultan das H_2O -Signal aufgenommen. In der Abbildung 2.22 ist der Verlauf des H_2O -Flusses in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur dargestellt.

Die Auftragung des H_2O -Flusses gegen die Oberflächentemperatur zeigt, dass sich mit steigender Oberflächentemperatur der H_2O -Fluss bis etwa 350 K nicht ändert. Ab einer Oberflächentemperatur von 350 K bis etwa 425 K nimmt der H_2O -Fluss relativ langsam konstant zu. Aus der Steigung des H_2O -Flusses wurde die Desorptionsrate für diesen Temperaturbereich zu $n_1 = 0,18 \cdot 10^{14}$ Moleküle $s^{-1} K^{-1}$ bestimmt. Ab einer Oberflächentemperatur von über 425 K steigt der H_2O -Fluss viel schneller an und geht dann im Temperaturbereich von etwa 500 K bis 550 K in einen annähernd konstanten Anstieg des H_2O -Flusses über. Die Änderung der Desorptionsrate in diesem Temperaturbereich beläuft sich auf $n_2 = 8,12 \cdot 10^{14}$ Moleküle $s^{-1} K^{-1}$ und ist damit rund 45 mal größer als bei einer Oberflächentemperatur unterhalb von 425 K. Dies deutet darauf hin, dass trotz Erhöhung der Oberflächentemperatur sich die Anzahl der von der Probenoberfläche desorbierten H_2O -Moleküle nicht wesentlich erhöht und somit im Temperaturintervall von 298 K bis 425 K der gleiche Trocknungsgrad der Probe erreicht wird. Erst ab einer Oberflächentemperatur von über 425 K steigt mit zunehmender Oberflächentemperatur die Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der Probenoberfläche desorbieren, stark an, so dass mit

zunehmender Oberflächentemperatur ein höherer Trocknungsgrad der Probe erreicht wird. Bei einer Trocknungstemperatur von 550 K desorbieren $4,8 \cdot 10^{20}$ H₂O-Moleküle/g Saharastaub. Damit ist die Anzahl der H₂O-Moleküle die von der Saharastaub-Oberfläche bei einer Oberflächentemperatur von 550 K desorbieren rund 230 mal größer als die Anzahl der H₂O-Moleküle die von der α -Fe₂O₃-Oberfläche bei der gleichen Oberflächentemperatur desorbieren.

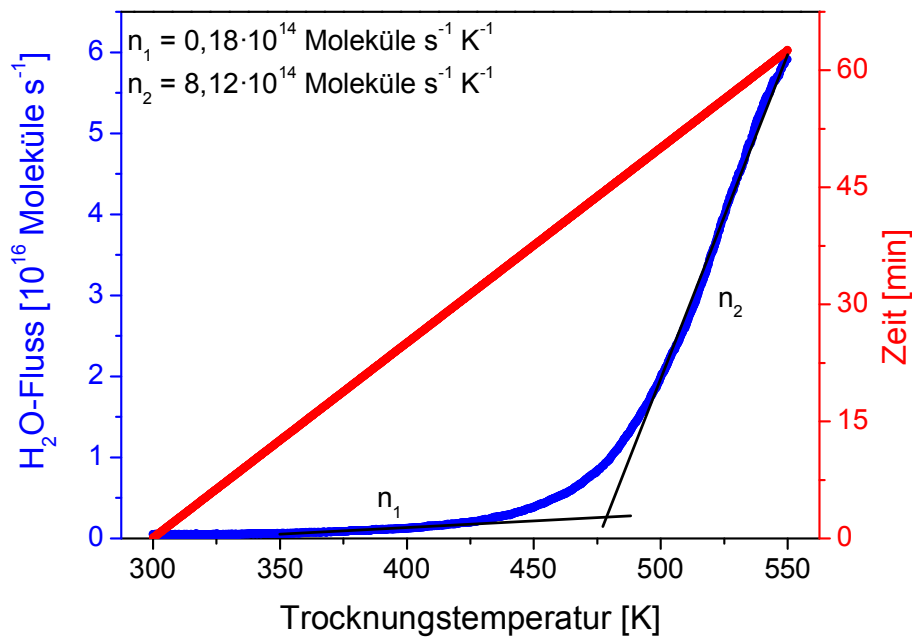


Abbildung 2.22: Verlauf des H₂O-Flusses in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Mit zunehmender Oberflächentemperatur (4 K/min) steigt die Anzahl der H₂O-Moleküle, die von der Saharastaub-Oberfläche desorbieren, immer weiter an. Die Saharastaub-Masse beträgt hier 299 mg.

Auch beim Saharastaub desorbieren die H₂O-Moleküle mit zwei unterschiedlichen Desorptionsraten im untersuchten Temperaturbereich, so dass auch auf der Saharastaub-Oberfläche mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten an H₂O-Molekülen existieren.

Die Mineralstaub-Oberfläche ist durch die natürliche Luftfeuchtigkeit mit H₂O-Molekülen belegt. Dabei können die H₂O-Moleküle direkt koordinativ an Metall-Kationen gebunden sein, die als starke Adsorptionszentren fungieren. Des weiteren gibt es auf der Mineralstaub-Oberfläche gebundene OH-Gruppen, die je nach Temperatur und Partial-

druck mit Wassermolekülen belegt sind, die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sein können.

Bei Trocknungstemperaturen unterhalb von 500 K werden bevorzugt die H_2O -Moleküle die über Wasserstoffbrückenbindung mit der Mineralstaub-Oberfläche verbunden sind im Vakuum entfernt. Bei Trocknungstemperaturen oberhalb von 500 K können auch die stärker adsorbierten H_2O -Moleküle im Vakuum entfernt werden.

Da der Sahara-Staub ein natürlich vorkommendes Schichtmineral ist, wobei zwischen den Schichten Wasser eingelagert ist, wird dieses Zwischenschichtwasser bei höheren Trocknungstemperaturen entfernt, so dass sich die natürliche chemische Struktur des Sahara-Staubes verändert.

2.5.3 Probenvorbereitung für die Messungen in der DRIFTS-Zelle

Für die Aufnahme der DRIFT-Spektren der heterogenen Reaktion wurden ca. 100 mg des zu untersuchenden Feststoffs in die Vertiefung des kegelstumpfförmigen Probenhalters der Reaktionszelle eingebracht. Danach wurde die Reaktionszelle mit der Kuppel verschlossen und in den Praying-Mantis-Einsatz eingebaut. Anschließend wurde die Probe unter Vakuum (0,5 mbar) zwei Stunden bei 550 K bzw. der jeweiligen Reaktionstemperatur getrocknet. Nach dem Abkühlen auf die jeweilige Reaktionstemperatur unter 550 K wurde der Gasfluss durch die Reaktionszelle gestartet. Der Druck in der Reaktionszelle betrug dabei 5 mbar. In der Abbildung 2.23 sind die DRIFTS-Spektren von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Oberflächentemperaturen vor der Durchführung der Reaktion mit dem zu untersuchenden Gas dargestellt. Als Hintergrundspektrum für die dargestellten Differenzspektren wurde das Drift-Spektrum von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei $T' = 300\text{ K}$ verwendet.

Wie aus der Abbildung 2.23 zu entnehmen ist, nimmt die Intensität der Banden bei 1540 cm^{-1} mit steigender Oberflächentemperatur immer weiter ab, während die Intensität der Banden bei 700 cm^{-1} immer weiter zunimmt. Die Banden bei 1540 cm^{-1} lassen sich den Vibrationsschwingungen von OH-Spezies an der Probenoberfläche zuordnen. Die Banden bei 700 cm^{-1} stammen von Fe-O-Fe Vibrationsschwingungen. Zwischen 4000 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} ist keine signifikante Änderung des Spektrums mit steigender Oberflächentemperatur zu beobachten. In diesem Bereich wäre die H_2O -Schwingung der Wassermoleküle zu detektieren.

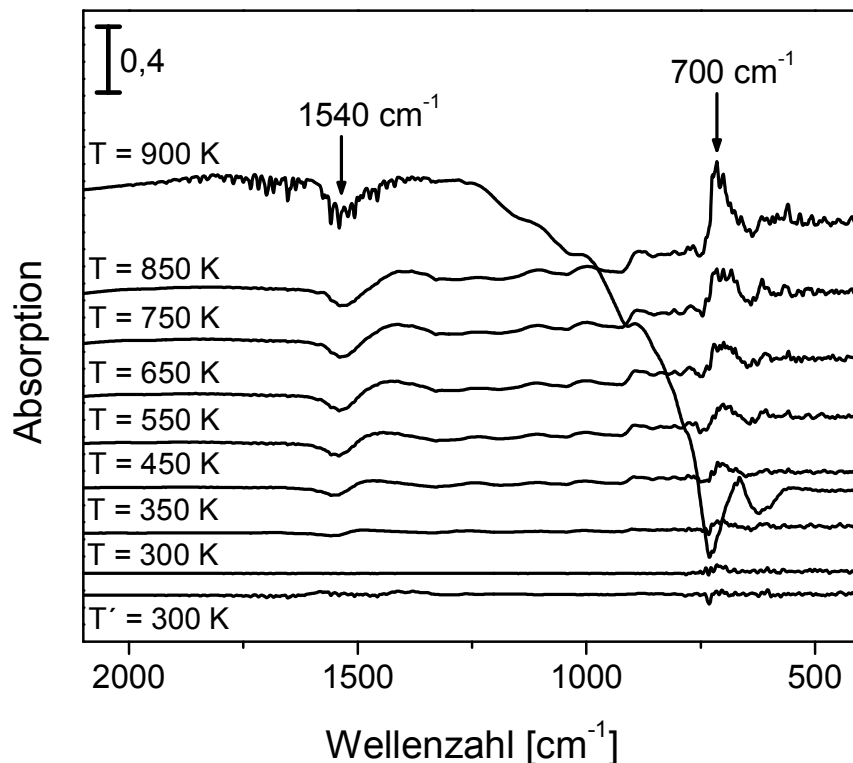


Abbildung 2.23: DRIFTS-Spektrum von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei einer Oberflächentemperatur von 300 K bis 900 K. Das Spektrum bei $T'=300$ K zeigt das Referenzspektrum von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Die Veränderung des Spektrums mit steigender Oberflächentemperatur zeigt, dass im zu untersuchenden Temperaturbereich für die jeweilige Reaktionstemperatur der Probenoberfläche ein entsprechendes Hintergrundspektrum vor der Durchführung der jeweiligen Reaktion gemessen werden muss. Bei einer Oberflächentemperatur oberhalb von $T = 850$ K verändert sich das DRIFT-Spektrum von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sehr stark. Dies deutet darauf hin, dass sich in diesem Temperaturbereich die Modifikation von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu Fe_3O_4 ändert (Holleman et al., 1995). Weiterhin kann durch das Fenster der DRIFTS-Zelle bei einer Oberflächentemperatur von mehr als 850 K die Veränderung der Farbe der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe von rot-braun nach schwarz beobachtet werden. Nach dem Abkühlen der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe auf $T' = 300$ K wurde das Ausgangsspektrum bei $T = 300$ K erhalten. Auch die rot-braune Farbe der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe hat sich wieder von schwarz nach rot-braun zurück verändert. So ist die Änderung der Modifikation der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe bei einer Oberflächen-

temperatur von mehr als 850 K ein reversibler Prozess, der sich auch im DRIFT-Spektrum nach dem Abkühlen auf $T' = 300$ K widerspiegelt.

2.5.4 Charakterisierung der verwendeten Modelloberflächen

Zur weiteren Charakterisierung der Modellsubstanzen wurden die Korngrößenverteilung bestimmt. Dazu wurden 9 g Saharastaub bzw. 11 g $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in einem Schüttelsieb 60 Minuten gesiebt. Die ermittelten Korngrößenverteilungen sind in der Abbildung 2.24 dargestellt. Zur weiteren Ermittlung der durchschnittlichen Korngröße des Saharastaubs wurden die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Fraktion $< 90 \mu\text{m}$ herangezogen. Daraus ergibt sich eine mittlere Korngröße von etwa $20 \mu\text{m}$. Die Dichte des Saharastaubs beträgt $2,86 \text{ g/cm}^3$ die Schüttdichte wurde zu $0,93 \text{ g/cm}^3$ bestimmt und die spezifische BET-Oberfläche beträgt $500 \text{ cm}^2/\text{mg}$ (Seisel et al. 2004). Für die Untersuchungen der heterogenen Reaktion wurde die Saharastaub-Fraktion mit der Korngröße $< 90 \mu\text{m}$ verwendet.

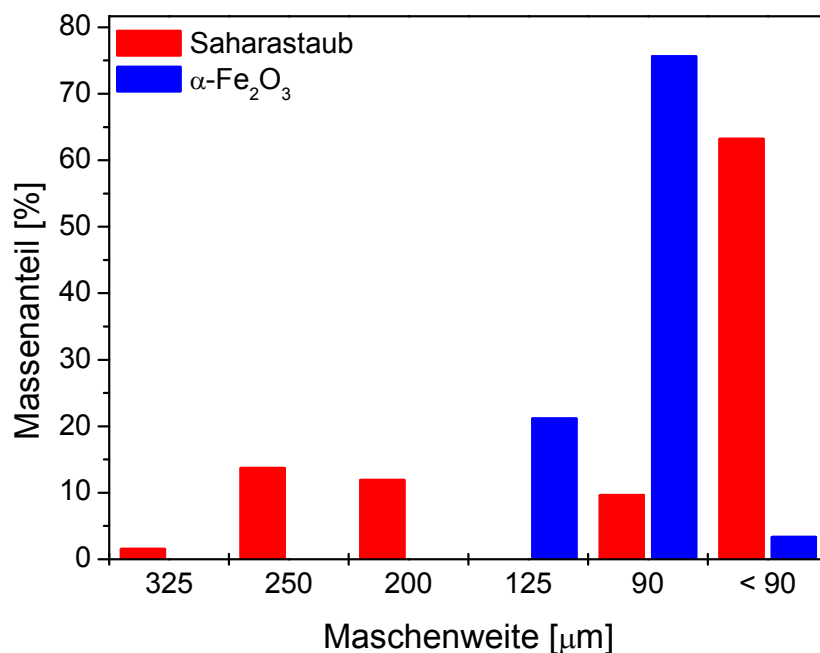


Abbildung 2.24: Gemessene Korngrößenverteilung für Saharastaub und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Die Dichte von Eisenoxid beträgt $5,24 \text{ g/cm}^3$ und die spezifische BET-Oberfläche $20 \text{ cm}^2/\text{mg}$ (Merck). Der mittlere Teilchendurchmesser wurde mit $100 \mu\text{m}$ durch fraktioniertes Sieben ermittelt und die Schüttdichte wurde zu $0,90 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Auf Grund der geringen Korngrößenverteilung des Eisenoxids wurde für die Untersuchung der heterogenen Reaktionen das Eisenoxid ohne Fraktionierung der Korngrößen verwendet.

Im Rahmen der ionenchromatografischen Messungen wurden auch Proben des verwendeten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und des Saharastaubs, ohne Durchführung einer Reaktion, mit den zu untersuchenden Gasen (Blindproben) auf ihrem Ionengehalt hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Ionenkonzentration der nachweisbaren Ionen in den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben unter der Nachweisgrenze lag. Bei den Saharastaub-Proben konnte ein Chlorgehalt von $2,3 \cdot 10^{19}$ Moleküle/g, ein Nitratgehalt von $8,5 \cdot 10^{17}$ Moleküle/g sowie ein Sulfatgehalt von $8,4 \cdot 10^{18}$ Moleküle/g nachgewiesen werden.

2.5.5 Überprüfung der Reinheit der verwendeten Gase

Die Reinheit der verwendeten Gase wurde routinemäßig mit Hilfe der Massenspektrometrie überprüft (vgl. Abbildung 2.25).

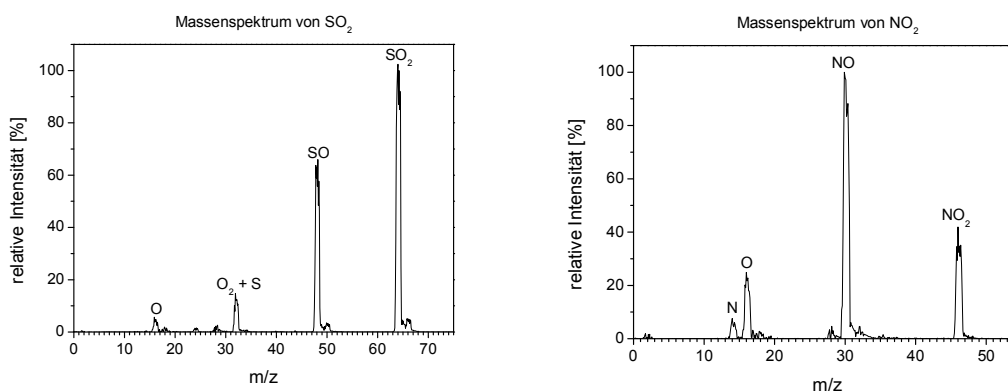


Abbildung 2.25: Massenspektren von SO₂ und NO₂

Das Massenspektrum von Schwefeldioxid (SO₂) zeigt das Signal mit der höchsten relativen Intensität (100%) bei $m/z = 64$; dabei handelt es sich um ionisiertes SO₂. Ein

weiteres Signal wird bei $m/z = 48$ mit einer relativen Intensität von 64% von dem Fragment SO gebildet. Weitere Fragmente sind bei $m/z = 32$ (15%) von atomarem Schwefel (S) und molekularem Sauerstoff (O_2) und bei $m/z = 16$ (5%) von atomarem Sauerstoff (O) zu finden. Bei $m/z = 28$ (2%) ist ein Peak von molekularem Stickstoff (N_2) und bei $m/z = 18$ (1%) von Wasser (H_2O) zu erkennen. Diese beiden Peaks zeigen, dass sich außer SO_2 noch geringfügig Luft und Wasser im Gasdosiersystem befinden.

Im Massenspektrum vom Stickstoffdioxid (NO_2) wird der Peak mit der höchsten relativen Intensität (100%) bei $m/z = 30$ von dem Fragment NO gebildet. Ein weiteres Signal befindet sich bei $m/z = 46$ (35%), welches von ionisiertem NO_2 gebildet wird. Weitere Fragmente sind bei $m/z = 16$ (15%) von atomarem Sauerstoff (O) und bei $m/z = 14$ (5%) von atomarem Stickstoff (N) zu finden. Bei $m/z = 28$ (5%) ist ein Peak von molekularem Stickstoff (N_2) und bei $m/z = 32$ (5%) von molekularem Sauerstoff (O_2) zu erkennen. Diese beiden Peaks können zum einen aus den Fragmenten des Stickstoffdioxids resultieren, andererseits können sie auf einen geringfügigen Luftgehalt im Gasdosiersystem hinweisen. Bei $m/z = 18$ (2%) ist ein Peak von Wasser (H_2O) zu erkennen, der auf einen sehr geringen Anteil an Wasser in dem Gasdosiersystem hinweist.

2.5.6 Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten

Da die Effusionsgeschwindigkeitskonstante unter anderem von der mittleren Molekülgeschwindigkeit abhängt und diese mit \sqrt{T} ansteigt, kann die Veränderung der Temperatur des Probenhalters einen Einfluss auf die Temperatur des zu untersuchenden Gases haben und damit die Effusionsgeschwindigkeitskonstante beeinflussen. Um den Einfluss der Temperatur des Probenhalters zu untersuchen, wurde die Temperatur von 150 bis 600 K variiert und die Effusionsgeschwindigkeitskonstante bei geöffnetem Stempel, ohne dass sich eine Probe in dem Probenhalter befindet (Blindmessung), unter gepulsten Gaseinlassbedingungen bestimmt. In der Abbildung 2.26 sind die gemessenen Effusionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die Temperatur des Probenträgers aufgetragen.

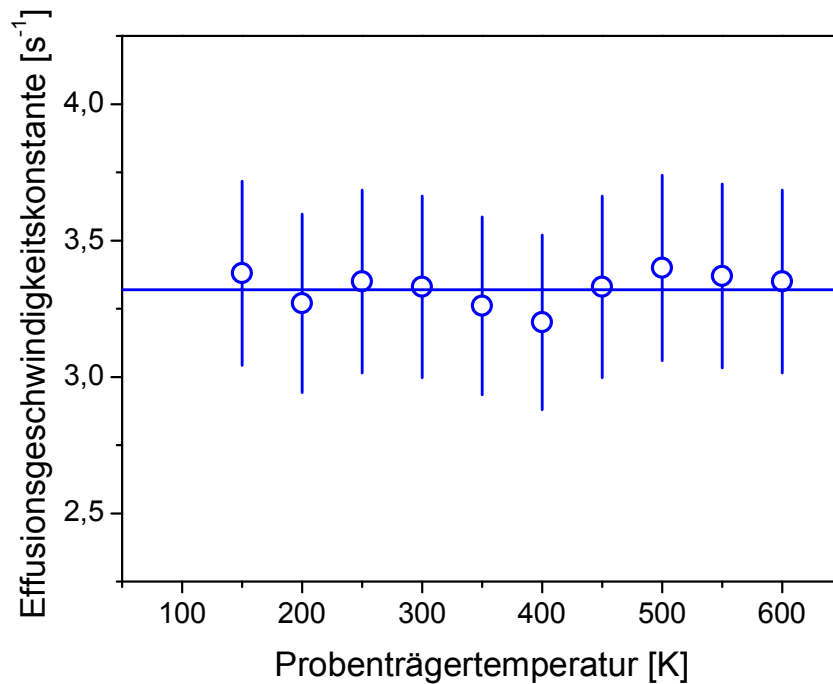


Abbildung 2.26: Temperaturabhängigkeit der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von 150 - 600 K. Die Messungen wurden ohne Probe auf dem Probenträger (Blindmessung) mit einer mittleren SO_2 -Konzentration von $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 durchgeführt.

Wie aus der Abbildung 2.26 zu erkennen ist, ist die Effusionsgeschwindigkeitskonstante von der Temperatur unabhängig. Die Temperaturunabhängigkeit der Effusionsgeschwindigkeitskonstanten zeigt, dass die mittlere Molekülgeschwindigkeit der Gasmoleküle sich mit steigender Temperatur des Probenhalters nicht ändert. Da die Effusionsgeschwindigkeitskonstante bei geöffnetem Stempel im gesamten Temperaturintervall von 150 bis 600 K genau so groß ist wie bei geschlossenem Stempel, werden die Gasmoleküle durch die Stöße mit der heißen Oberfläche des Probenhalters nicht messbar aufgeheizt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Mit der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Knudsen-Zelle wurden initiale Aufnahmekoeffizienten der heterogenen Reaktionen von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und mit Saharastaub sowie NO_2 mit Saharastaub gemessen. Neben der Konzentrations-, Massen- und Temperaturabhängigkeit wurde auch der Einfluss des Trocknungsgrades der zu untersuchenden Probenoberfläche auf den initialen Aufnahmekoeffizienten untersucht. Um weitere Informationen über den Aufnahmeprozess der Gasmoleküle auf der zu untersuchenden Probenoberfläche zu erhalten, wurde die Aufnahme von SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Detail untersucht. Dabei wurde der zeitliche Verlauf der Adsorption der SO_2 -Moleküle auf die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der Konzentration, Probenmasse und Reaktionstemperatur beobachtet. Um einen vollständigen Überblick über die Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu erhalten, wurde die Reaktion auf Produkte in der Gasphase und Reversibilität untersucht. Durch ionenchromatographische Analysen der mit SO_2 reagierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben wurde eine Korrelation der aus der Gasphase verbrauchten SO_2 -Moleküle mit den auf der Oberfläche nachgewiesenen $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen erstellt. Außerdem wurde die Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit der DRIFT-Spektroskopie untersucht, um die Bildung von Reaktionsprodukten in situ zu beobachten.

3.1 Kinetik der untersuchten heterogenen Reaktionen

Die Rolle von heterogenen Reaktionen an Feststoffpartikeln in der Erdatmosphäre stellt immer noch eine wichtige Frage in der Chemie der Troposphäre dar. In verschiedenen Modellstudien wurde angenommen, dass Mineralstaub als reaktive Oberfläche für atmosphärische Spurengase fungieren kann und dadurch die Konzentration der Spurengase beeinflusst wird. Laborstudien können dazu beitragen, einige Fragen bezüglich der Kinetik dieser heterogenen Reaktionen auf Mineralstäuben zu beantworten, so dass die heterogene Chemie der auf Mineralstäube quantitativ in Modelle, die die Chemie der Atmosphäre beschreiben, eingearbeitet werden kann.

Die Kinetik heterogener Reaktionen wird durch den Aufnahmekoeffizienten γ beschrieben. Dabei ist dies eine Nettogröße, die den Anteil an Gasmolekülen beschreibt, die irreversibel bei Stößen mit Partikeln aus der Gasphase entfernt werden:

$$\gamma = \frac{\text{Zahl der reaktiven Oberflächenstöße}}{\text{Gesamtzahl der Oberflächenstöße}} \quad (3.1-1)$$

Die Anzahl der abreagierenden Gasmoleküle pro Zeit bei Stößen auf die zu untersuchende Probenoberfläche A ist gegeben durch:

$$\frac{dN(\text{Gas})}{dt} = -\frac{1}{4} \cdot A \cdot \bar{c} \cdot \gamma \cdot [\text{Gas}] \quad (3.1-2)$$

So kann ein heterogener Prozess mit Hilfe des Aufnahmekoeffizienten γ analog zu einer homogenen chemischen Reaktion erster Ordnung wie folgt beschrieben werden.

$$\frac{d[\text{Gas}]}{dt} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{A}{V} \cdot \bar{c} \cdot \gamma \cdot [\text{Gas}] \quad (3.1-3)$$

Bei Kenntnis des Aufnahmekoeffizienten γ ist daher ein Einbau von heterogenen Reaktionen in bestehende atmosphärische Modelle relativ leicht möglich.

Bei der heterogenen Reaktion eines Gases mit der zu untersuchenden Probenoberfläche wird als erster Schritt eine Adsorption der Gasmoleküle an den freien reaktiven Oberflächenplätzen angenommen. Da die Anzahl der freien reaktiven Oberflächenplätze limitiert ist, ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit bei einer irreversiblen Reaktion durch die fortschreitende Oberflächensättigung von der Reaktionszeit abhängig. Damit der gemessene Aufnahmekoeffizient möglichst wenig durch die Oberflächensättigung beeinflusst wird, wird der Aufnahmekoeffizient zu Beginn der Reaktion bestimmt. Dabei ist die Initialphase, bei Verwendung einer frischen Oberfläche, geprägt von einer geringen Oberflächenbelegung. In diesem Fall kann die Aufnahme als pseudo-erster Ordnung bezogen auf die reaktiven Oberflächenplätze behandelt werden. Die Durchführung der Experimente unter pseudo-erster Ordnung Bedingungen liefert damit einen Aufnahmekoeffizienten, der nur vom Bedeckungsgrad unabhängige Größen enthält. Dieser Wert wird als initialer Aufnahmekoeffizient γ_{ini} definiert. Je kürzer dabei die Relaxationszeit zur Bestimmung des initialen Aufnahmekoeffizienten ist, desto weniger wird dieser durch die fortschreitende Oberflächensättigung beeinflusst (vgl. Kapitel 2.1).

In dieser Arbeit wurden die initialen Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Saharastaub und NO_2 auf Saharastaub in der Knudsen-Zelle unter gepulsten und kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen wie in Kapitel 2.1 beschrieben bestimmt. Für die Untersuchungen der heterogenen Wechselwirkung der Gase mit den Probenoberflächen wurden die Feststoffproben wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben vorbereitet.

3.1.1 Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Zur Untersuchung der heterogenen Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurden die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben vorbereitet und in der Probenkammer 20 h bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) unter Vakuum getrocknet. Die Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurde in einem Konzentrationsbereich von $[\text{SO}_2] = (1,3\text{-}5,5) \cdot 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3$ und in einem Temperaturbereich von 200-550 K untersucht und die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Masse zwischen $m = 143\text{-}991 \text{ mg}$ variiert. Da die Bestimmung des initialen Aufnahmekoeffizienten γ_{ini} aus den Experimenten unter gepulsten Gaseinlassbedingungen nach Gleichung (2.1-12) bzw. aus den Experimenten unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen nach Gleichung (2.1-36) nur für eine Reaktion erster Ordnung gültig ist, muss für die weiteren Betrachtungen des initialen Aufnahmekoeffizienten erst überprüft werden, ob diese Bedingungen vorliegen.

Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung ist in der Abbildung 3.1 die Reaktionsrate gegen die SO_2 -Konzentration doppelt logarithmisch aufgetragen (vgl. Kapitel 2.1.4). Die Reaktionsrate wurde auf die geometrische Oberfläche des Probenhalters normiert.

Die lineare Regression ergibt eine Geradensteigung von $n = (1,1 \pm 0,1)$. Daraus folgt, dass die Wechselwirkung der SO_2 -Moleküle mit der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - Oberfläche ein Prozess erster Ordnung ist.

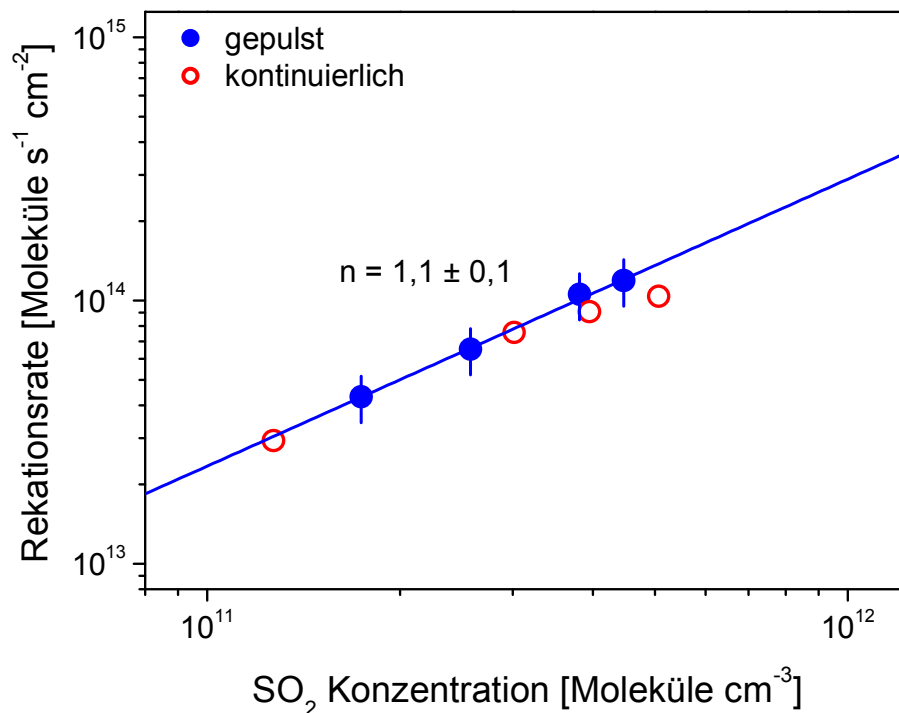


Abbildung 3.1: Bestimmung der Reaktionsordnung von SO₂ auf α -Fe₂O₃ im gemessenen Konzentrationsbereich von $(1,3 - 5,5) \cdot 10^{11}$ SO₂-Moleküle/cm³. Die α -Fe₂O₃-Proben wurden 20 h bei 298 K unter Vakuum getrocknet und die Reaktion bei 298 K durchgeführt.

Weiterhin zeigt der lineare Anstieg der Reaktionsrate mit steigender SO₂-Konzentration, dass die heterogene Wechselwirkung zwischen den SO₂-Molekülen und der α -Fe₂O₃-Oberfläche im untersuchten Konzentrationsbereich nicht von der Oberflächensättigung beeinflusst wird, so dass der initiale Aufnahmekoeffizient sowohl unter gepulsten als auch unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen auf einer noch nicht belegten Oberfläche bestimmt wurde.

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von SO₂ auf α -Fe₂O₃ wurden die α -Fe₂O₃-Proben wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben vorbereitet und in der Probenkammer 20 h bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) unter Vakuum getrocknet. Anschließend wurde die Temperatur des Probenhalters auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht und die Reaktion durchgeführt. In der Abbildung 3.2 ist der gemessene initiale Aufnahmekoeffizient gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen.

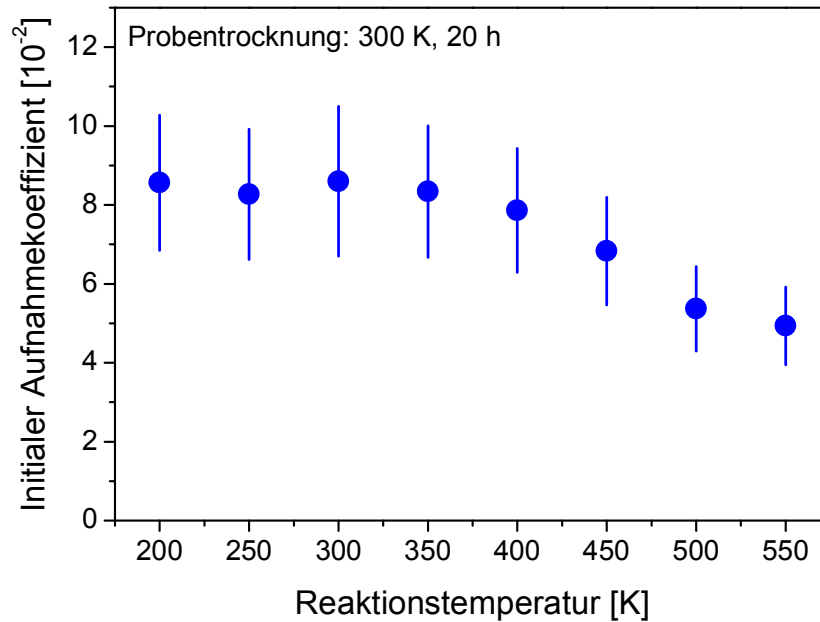


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten für SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im untersuchten Temperaturbereich von 200 - 550 K. Die Reaktionen wurden unter gleichen SO_2 -Konzentrationen von $(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 und gleichen Probenmassen von (300 ± 6) mg durchgeführt.

Wie aus der Abbildung 3.2 zu erkennen ist, wird der initiale Aufnahmekoeffizient zwischen 200 und 400 K von der Reaktionstemperatur auf der Probenoberfläche nicht beeinflusst und beträgt $\gamma_{\text{ini}} = 8,3 \cdot 10^{-2}$. Ab einer Reaktionstemperatur von 400 K nimmt der initiale Aufnahmekoeffizient mit steigender Reaktionstemperatur ab und beträgt bei 550 K nur noch $\gamma_{\text{ini}} = 4,9 \cdot 10^{-2}$.

Um zu überprüfen, in wie weit der initiale Aufnahmekoeffizient von der Trocknungstemperatur beeinflusst wird, wurde die Probe bei verschiedenen Temperaturen unter Vakuum getrocknet, danach auf Zimmertemperatur ($T = 298$ K) abgekühlt und anschließend der initiale Aufnahmekoeffizient gemessen. In der Abbildung 3.3 wurde der gemessene initiale Aufnahmekoeffizient gegen die Trocknungstemperatur aufgetragen.

Aus der Abbildung 3.3 ist zu entnehmen, dass der initiale Aufnahmekoeffizient bei einer Trocknungstemperatur zwischen 298 K und 450 K gleich bleibt. Der mittlere initiale Aufnahmekoeffizient beträgt hier $\gamma_{\text{ini}} = 8,8 \cdot 10^{-2}$. Bei einer Trocknungstemperatur von über 450 K sinkt der Aufnahmekoeffizient auf einen Wert von $\gamma_{\text{ini}} = 5,8 \cdot 10^{-2}$.

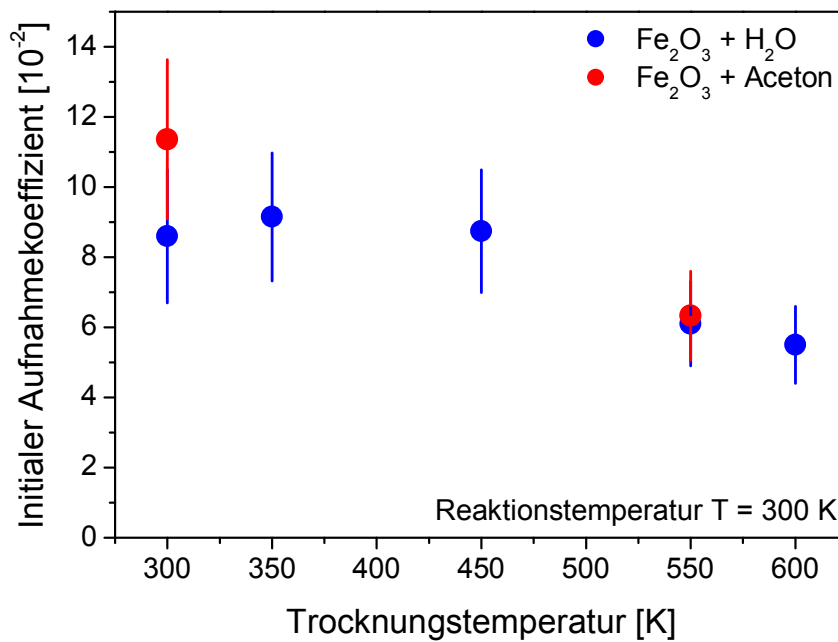


Abbildung 3.3: Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten für SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von der Trocknungstemperatur der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben. Die Reaktionen wurden unter konstanten Konzentrationsbedingungen von $[\text{SO}_2] = (3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 und unter Verwendung gleicher Probenmassen von (306 ± 4) mg $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durchgeführt.

Vergleicht man die Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von der Trocknungstemperatur (Abbildung 3.2) mit der Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von der Reaktionstemperatur (Abbildung 3.3), so kann man einen analogen temperaturabhängigen Verlauf des initialen Aufnahmekoeffizienten feststellen. Die Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche desorbieren, steigt ab einer Trocknungstemperatur von über 450 K deutlich an (vgl. Kapitel 2.5.2). Das deutet darauf hin, dass der Aufnahmekoeffizient im wesentlichen vom Trocknungsgrad und damit von dem restlichen Wassergehalt der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe abhängig ist. Die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben in der Abbildung 3.2 wurden bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) unter Vakuum für 20 Stunden getrocknet und danach die Reaktionstemperatur eingestellt. Bis zum Erreichen der entsprechenden Reaktionstemperatur verändert sich der Trocknungsgrad der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben, so dass auch hier die Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten bei einer Reaktionstemperatur von über 450 K nur durch die weitere Trocknung der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben zustande kommt.

Um weiterhin zu überprüfen, ob der initiale Aufnahmekoeffizient von der Wahl des Emulsionsmittels bei der Probenvorbereitung abhängig ist, wurden die Proben anstatt mit Wasser mit Aceton auf dem Probenträger verteilt. Aus der Abbildung 3.3 ist zu entnehmen, dass der initiale Aufnahmekoeffizient der α -Fe₂O₃-Proben, die mit Aceton auf der Probenträgeroberfläche verteilt wurden, in der gleichen Größenordnung liegt, wie der der α -Fe₂O₃-Proben, die mit Wasser auf der Probenträgeroberfläche verteilt wurden. Dies zeigt, dass der initiale Aufnahmekoeffizient nicht von der Art des Emulsionsmittels abhängt und damit die Verteilung der Probenmasse mit Wasser keinen signifikanten Einfluss auf den initialen Aufnahmekoeffizienten aufweist.

Um die Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten der bei 550 K getrockneten α -Fe₂O₃-Proben von der Reaktionstemperatur zu untersuchen, wurden die α -Fe₂O₃-Proben nach dem Trocknen auf die entsprechende Reaktionstemperatur abgekühlt und anschließend der initiale Aufnahmekoeffizient bestimmt. In der Abbildung 3.4 sind die gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen.

Wie aus der Abbildung 3.4 zu entnehmen ist, ist der gemessene initiale Aufnahmekoeffizient der bei 550 K getrockneten α -Fe₂O₃-Proben im gemessenen Temperaturbereich von 298 - 550 K unabhängig von der Reaktionstemperatur und hat einen mittleren Wert von $\gamma_{\text{ini}} = 5,9 \cdot 10^{-2}$. Dies zeigt nun eindeutig, dass die Temperaturabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten der α -Fe₂O₃-Proben, die für 20 Stunden bei 298 K getrocknet wurden (vgl. Abbildung 3.2), bei Reaktionstemperaturen von über 450 K ausschließlich dadurch zustande kommt, dass durch die Erhöhung der Oberflächentemperatur zusätzlich Wassermoleküle von der Probenoberfläche desorbieren. Führt man die Messung des initialen Aufnahmekoeffizienten mit α -Fe₂O₃-Proben durch, die für drei Stunden bei 550 K getrocknet wurden, findet keine zusätzliche Desorption von Wassermolekülen statt. Der Aufnahmekoeffizient ist somit bei höheren Oberflächen-temperaturen nicht mehr von der Temperatur abhängig, da der Trocknungsgrad trotz Erhöhung der Oberflächentemperatur der Probe konstant bleibt.

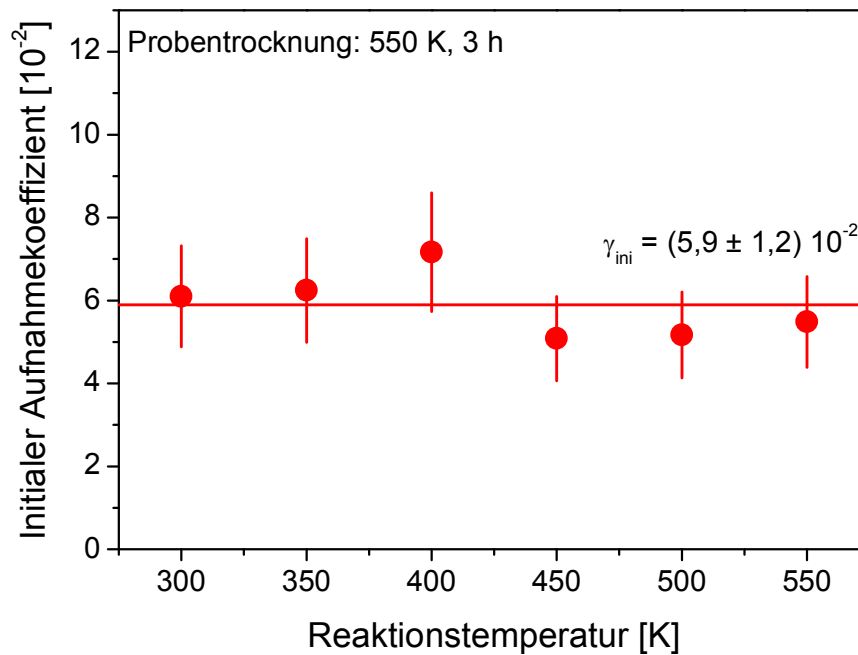


Abbildung 3.4: Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von der Reaktionstemperatur. Die α -Fe₂O₃-Proben wurden drei Stunden bei 550 K unter Vakuum getrocknet. Die Reaktionen wurden unter konstanten Konzentrationsbedingungen von $[\text{SO}_2] = (4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³ und unter Verwendung gleicher Probenmassen von (315 ± 8) mg α -Fe₂O₃ durchgeführt.

Untersuchung der Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von der Probenmasse

Da die Probenmasse auf die begrenzte geometrische Oberfläche des Probenträgers verteilt wird, nimmt die Schichtdicke der Probe h mit steigender Probenmasse zu. Diese ist proportional zur Probenmasse m und kann über die Schüttdichte ($\rho_B = 0,90 \text{ g/cm}^3$) des α -Fe₂O₃ und der geometrischen Oberfläche des Probenträgers ($A_P = 18,86 \text{ cm}^2$) durch ($h = m/\rho_B \cdot A_P$) abgeschätzt werden. Durch Division der Höhe h durch den mittleren Partikeldurchmesser ($d = 100 \text{ }\mu\text{m}$) erhält man die Anzahl der formalen Schüttschichten auf dem Probenträger. Die effektive reaktive Oberfläche und damit auch die Gesamtanzahl der freien reaktiven Oberflächenplätze ist nur durch Diffusion der SO₂-Moleküle durch die einzelnen Schichten der gesamten Probe zugänglich. Um zu untersuchen, ob der initiale Aufnahmekoeffizient von der Diffusion der SO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird, wurde in der Abbildung 3.5 der initiale Aufnahmekoeffizient gegen die Probenmasse aufgetragen.

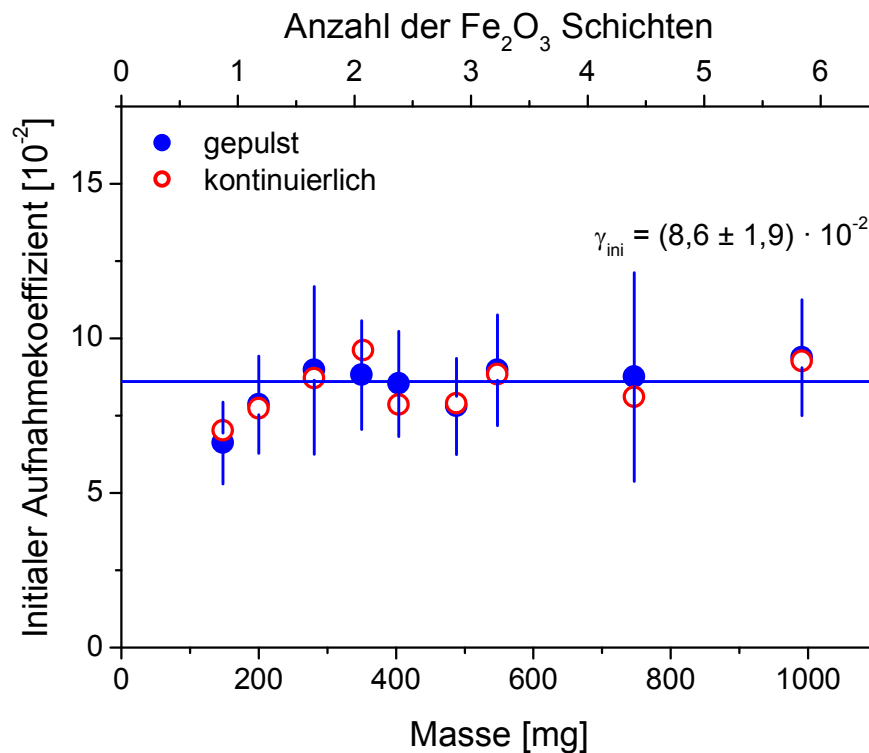


Abbildung 3.5: Massenabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im untersuchten Massenbereich von 143 - 991 mg $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die Proben wurden 20 h bei 298 K unter Vakuum getrocknet und die Reaktion bei 298 K durchgeführt.

Die Auftragung des initialen Aufnahmekoeffizienten gegen die Probenmasse zeigt, dass sowohl der unter gepulsten Gaseinlassbedingungen als auch der unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen gemessene initiale Aufnahmekoeffizient bis zu einer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Masse von 200 mg massenabhängig ist. Da der Probenträger bei etwa 170 mg $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit einer Schütttschicht bedeckt ist, treten die SO_2 -Moleküle mit etwas mehr als einer formalen Probenschicht in Wechselwirkung. Daraus folgt, dass die SO_2 -Moleküle durch Lücken der ersten formalen Probenschicht die darunter liegende zweite formale Probenschicht erreichen und so auch mit dieser zum Teil in Wechselwirkung treten können.

Über einer Probenmasse von 200 mg ist der initiale Aufnahmekoeffizient unter beiden Gaseinlassbedingungen von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Masse unabhängig. Für die Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten unter gepulsten Gaseinlassbedingungen ergibt sich ein Wert von $\gamma_{\text{ini}} = (8,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-2}$ und unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen ein Wert von $\gamma_{\text{ini}} = (8,3 \pm 2,3) \cdot 10^{-2}$. Die Massenunabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten über einer Probenmasse von 200 mg zeigt, dass die Diffusion der SO_2 -Moleküle in tiefere

Schichten der Probenmasse während der initialen Reaktion unter beiden Gaseinlassbedingungen nicht signifikant stattfindet und so keinen Einfluss auf den initialen Aufnahmekoeffizienten hat. Da weiterhin zwischen den initialen Aufnahmekoeffizienten der beiden Bestimmungsmethoden kein signifikanter Unterschied erkennbar ist, wird deutlich, dass der unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen gemessene initiale Aufnahmekoeffizient, trotz längerer Relaxationszeit (vgl. Kapitel 2.1), noch nicht signifikant durch die fortschreitende Sättigung der Probenoberfläche und durch die Diffusion der SO_2 -Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird. Damit wird die effektive reaktive Probenoberfläche nur von der geometrischen Oberfläche des Probenhalters bestimmt.

In der Abbildung 3.6 wird der gemessene Aufnahmekoeffizient der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben, die drei Stunden bei 550 K unter Vakuum getrocknet wurden, mit dem gemessenen Aufnahmekoeffizienten der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben, die 20 Stunden bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) unter Vakuum getrocknet wurden, verglichen.

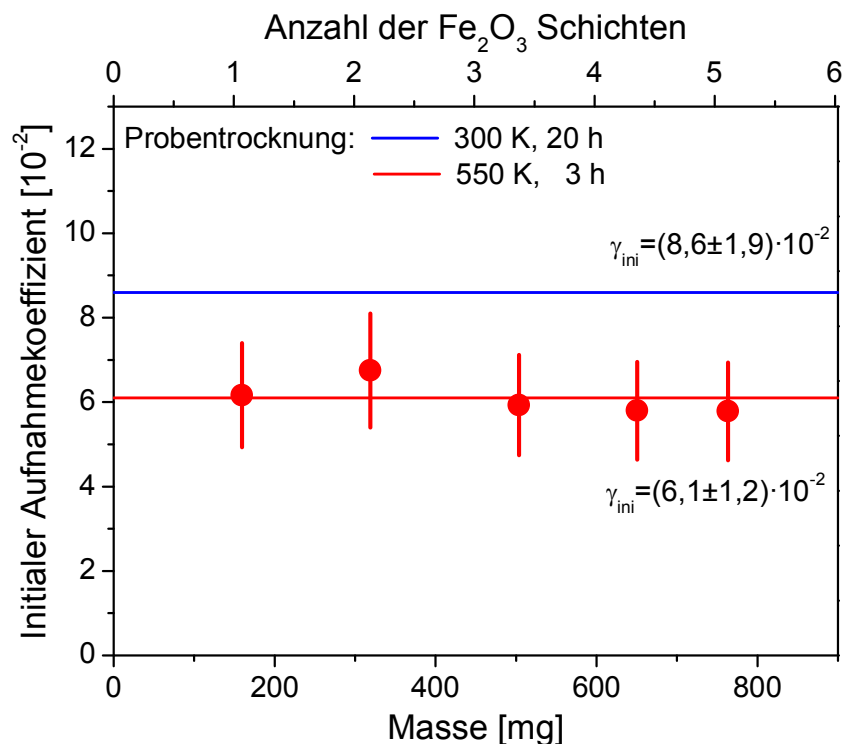


Abbildung 3.6: Vergleich der initialen Aufnahmekoeffizienten der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben, die drei Stunden bei 550 K unter Vakuum getrocknet wurden, mit den mittleren initialen Aufnahmekoeffizienten der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben, die 20 h bei 298 K unter Vakuum getrocknet wurden.

Der initiale Aufnahme-koeffizient der bei 550 K getrockneten Proben wurde in einem Massenbereich von 154 - 763 mg α -Fe₂O₃ bestimmt und die SO₂-Konzentration betrug hier zwischen $(1,5 - 7,0) \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³.

Aus der Abbildung 3.6 ist zu entnehmen, dass der initiale Aufnahmekoeffizient der bei 550 K getrockneten α -Fe₂O₃-Proben im untersuchten Massenbereich ebenfalls unabhängig von der Probenmasse ist. Der mittlere initiale Aufnahmekoeffizient der bei 550 K getrockneten Proben beträgt $\gamma_{\text{ini}} = (6,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$ und ist damit etwas niedriger als der initiale Aufnahmekoeffizient der bei 298 K getrockneten α -Fe₂O₃-Proben mit $\gamma_{\text{ini}} = (8,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-2}$. Dies zeigt, dass die Aufnahme von SO₂ durch die Anwesenheit von Wasser gering beeinflusst wird. Die Massenunabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten zeigt weiterhin, dass die α -Fe₂O₃-Proben in einem Massenbereich von 154 - 763 mg den gleichen Trocknungsgrad aufweisen und somit der Trocknungsgrad ebenfalls unabhängig von der Probenmasse ist.

3.1.2 Reaktion von SO₂ mit Saharastaub

Die Reaktion von SO₂ mit Saharastaub wurde in einem Konzentrationsbereich von $[\text{SO}_2] = (0,7 - 6,4) \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³ und in einem Temperaturbereich von 200-550 K untersucht und die Saharastaub-Masse zwischen $m = 89 - 992$ mg variiert.

Bestimmung der Reaktionsordnung

Um zu überprüfen, ob die Bedingungen einer Reaktion erster Ordnung vorliegen, ist in der Abbildung 3.7 die Reaktionsrate gegen die SO₂-Konzentration doppelt logarithmisch aufgetragen (vgl. Kapitel 2.1.4). Die Reaktionsrate wurde auf die geometrische Oberfläche des Probenhalters normiert.

Die lineare Regression ergibt eine Geradensteigung von $n = (1,0 \pm 0,1)$. Daraus folgt, dass die Wechselwirkung der SO₂-Moleküle mit der Saharastaub-Oberfläche ein Prozess erster Ordnung ist.

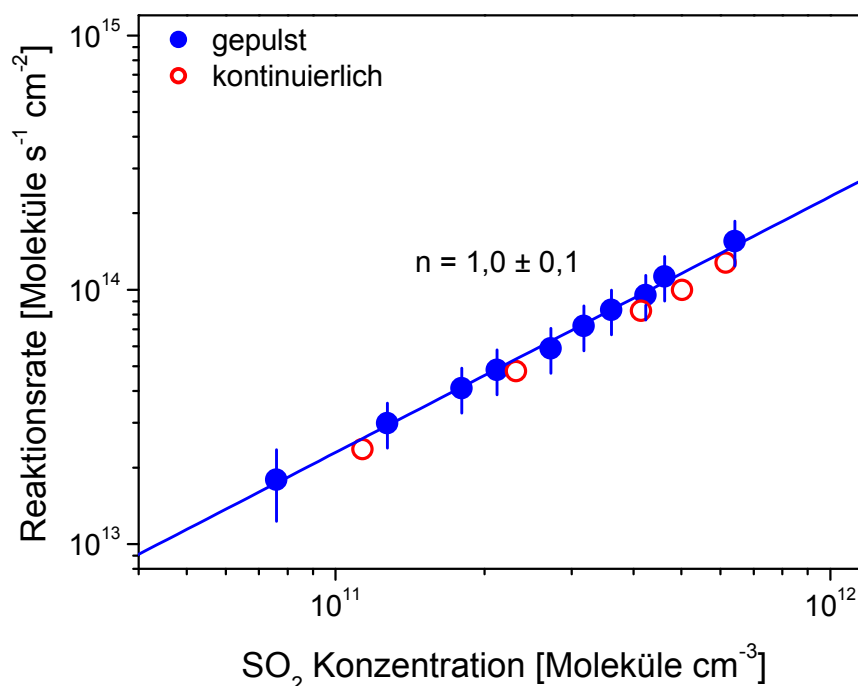


Abbildung 3.7: Bestimmung der Reaktionsordnung von SO₂ auf Saharastaub im gemessenen Konzentrationsbereich von $(0,5 - 6,4) \cdot 10^{11}$ SO₂-Moleküle/cm³. Die Saharastaub-Proben wurden 20 h bei 298 K unter Vakuum getrocknet und die Reaktion bei 298 K durchgeführt.

Weiterhin zeigt der lineare Anstieg der Reaktionsrate mit steigender SO₂-Konzentration, dass die heterogene Wechselwirkung zwischen den SO₂-Molekülen und der Saharastaub-Oberfläche im untersuchten Konzentrationsbereich nicht von der Oberflächensättigung beeinflusst wird, so dass der initiale Aufnahmekoeffizient sowohl unter gepulsten als auch unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen auf einer noch nicht belegten Oberfläche bestimmt wurde.

Untersuchung der Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von der Probenmasse

Die effektive reaktive Oberfläche im gesamten Probevolumen und damit auch die Gesamtanzahl der freien reaktiven Oberflächenplätze ist nur durch Diffusion der SO₂-Moleküle durch die einzelnen Schichten der gesamten Probe zugänglich. Um zu untersuchen, ob der initiale Aufnahmekoeffizient von der Diffusion der SO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird, wurde in der Abbildung 3.8 der initiale Aufnahmekoeffizient gegen die Probenmasse aufgetragen. Die Anzahl der Saharastaub-

Schichten wurde über die Schüttdichte ($\rho_B = 0,93 \text{ g/cm}^3$) und den mittleren Partikeldurchmesser ($d = 20 \text{ }\mu\text{m}$) abgeschätzt.

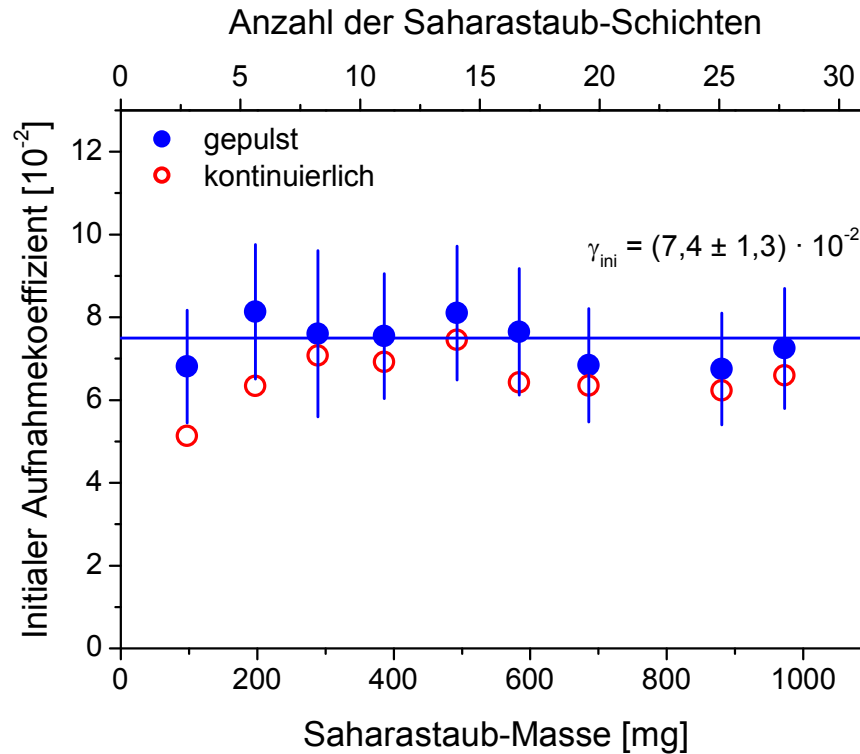


Abbildung 3.8: Massenabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf Saharastaub im untersuchten Massenbereich von 89 - 992 mg. Die Proben wurden 20 h bei 298 K unter Vakuum getrocknet und die Reaktion bei 298 K durchgeführt.

Die Auftragung des initialen Aufnahmekoeffizienten gegen die Probenmasse zeigt, dass der unter gepulsten Gaseinlassbedingungen gemessene initiale Aufnahmekoeffizient im untersuchten Massenbereich massenunabhängig ist. Die Massenunabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten deutet darauf hin, dass die Diffusion der SO_2 -Moleküle in tiefere Schichten der Probenmasse während der initialen Reaktion unter gepulsten Gaseinlassbedingungen nicht signifikant stattfindet und so keinen Einfluss auf den initialen Aufnahmekoeffizienten hat. Für die Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten unter gepulsten Gaseinlassbedingungen ergibt sich über dem gesamten Massenbereich ein mittlerer initialer Aufnahmekoeffizient von $\gamma_{\text{ini}} = (7,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$.

Bei dem unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten deutet sich bei Massen kleiner als 200 mg eine Massenabhängigkeit an. In

diesem Bereich wird der initiale Aufnahmekoeffizient durch die Diffusion der SO_2 -Moleküle in tiefere Probenschichten des Saharastaubs beeinflusst. Für die Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen ergibt sich bei Probenmassen über 200 mg ein mittlerer initialer Aufnahmekoeffizient von $\gamma_{\text{ini}} = (6,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$. Da zwischen den initialen Aufnahmekoeffizienten der beiden Bestimmungsmethoden bei Probenmassen über 200 mg kein signifikanter Unterschied erkennbar ist, wird deutlicher, dass der unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen gemessene initiale Aufnahmekoeffizient, trotz längerer Relaxationszeit (vgl. Kapitel 2.1), noch nicht signifikant mehr durch die fortschreitende Sättigung der Probenoberfläche und durch die Diffusion der SO_2 -Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird. Damit wird auch hier die effektive reaktive Probenoberfläche nur von der geometrischen Oberfläche des Probenhalters bestimmt.

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf Saharastaub wurden die Saharastaub-Proben wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben vorbereitet und in der Probenkammer 20 h bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) unter Vakuum getrocknet. Anschließend wurde die Temperatur des Probenhalters auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht und die Reaktion durchgeführt. In der Abbildung 3.9 ist der gemessene initiale Aufnahmekoeffizient gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen.

Wie aus der Abbildung 3.9 zu erkennen ist, wird der initiale Aufnahmekoeffizient zwischen 200 und 450 K von der Reaktionstemperatur nicht beeinflusst und beträgt $\gamma_{\text{ini}} = 7,2 \cdot 10^{-2}$. Ab einer Reaktionstemperatur von 450 K nimmt der initiale Aufnahmekoeffizient mit steigender Reaktionstemperatur auf einen Wert von $\gamma_{\text{ini}} = 4,6 \cdot 10^{-2}$ bei 550 K ab.

Die Anzahl der H_2O -Moleküle, die von der Saharastaub-Oberfläche desorbieren, steigt ab einer Trocknungstemperatur von über 450 K deutlich an (vgl. Kapitel 2.5.2). Das deutet darauf hin, dass der Aufnahmekoeffizient im Wesentlichen vom Trocknungsgrad und damit von dem restlichen Wassergehalt der Saharastaub-Probe abhängig ist.

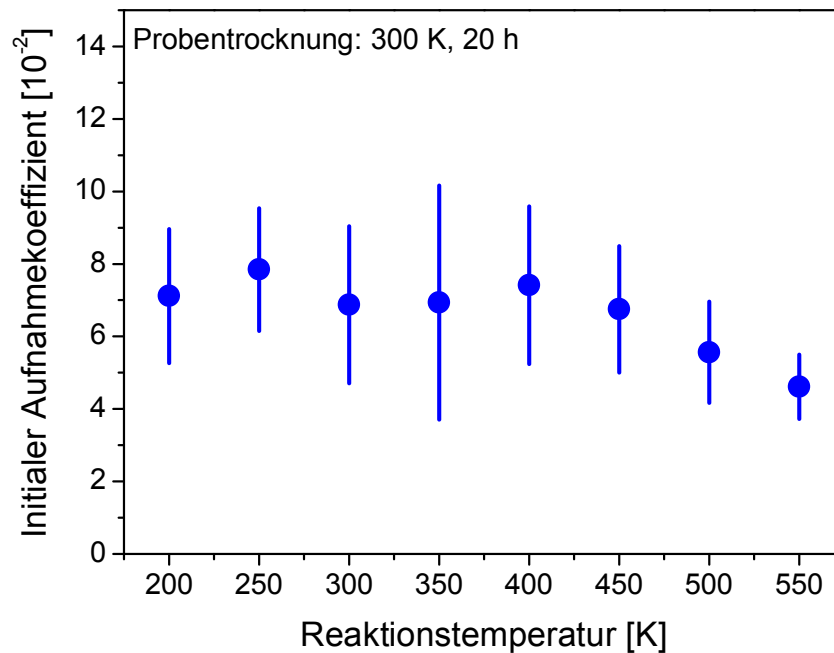


Abbildung 3.9: Temperaturabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf Saharastaub im untersuchten Temperaturbereich von 200 - 550 K. Die Reaktionen wurden unter gleichen SO_2 -Konzentrationen von $(9 \pm 1) \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 und gleichen Probenmassen von (180 ± 10) mg durchgeführt.

Die Saharastaub-Proben in der Abbildung 3.9 wurden bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) unter Vakuum für 20 Stunden getrocknet und danach die Reaktionstemperatur eingestellt. Bis zum Erreichen der entsprechenden Reaktionstemperatur verändert sich der Trocknungsgrad der Saharastaub-Proben, so dass auch hier die Abhängigkeit des initialen Aufnahme-koeffizienten bei einer Reaktionstemperatur von über 450 K nur durch die weitere Trocknung der Saharastaub-Proben zustande kommt. Dies zeigt auch hier, dass die Aufnahme von SO_2 durch die Anwesenheit von Wasser gering beeinflusst wird. Da sich die interne Struktur des Saharastaubs durch das Aufheizen von weit über Zimmertemperatur ($T = 298$ K) durch den Verlust von Zwischenschichtwasser verändern kann, wurde eine Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten bei höheren Trocknungstemperaturen von $T = 550$ K nicht weiter durchgeführt.

3.1.3 Reaktion von NO₂ mit Saharastaub

Die Reaktion von NO₂ mit Saharastaub wurde in einem Konzentrationsbereich von $[\text{NO}_2] = (1,6-5,6) \cdot 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3$ bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) untersucht und die Saharastaub-Masse zwischen $m = 94-965 \text{ mg}$ variiert.

Bestimmung der Reaktionsordnung

Um zu überprüfen, ob die Bedingungen einer Reaktion erster Ordnung vorliegen, ist in der Abbildung 3.10 die Reaktionsrate gegen die NO₂-Konzentration doppelt logarithmisch aufgetragen. Die Reaktionsrate wurde auf die geometrische Oberfläche des Probenhalters normiert.

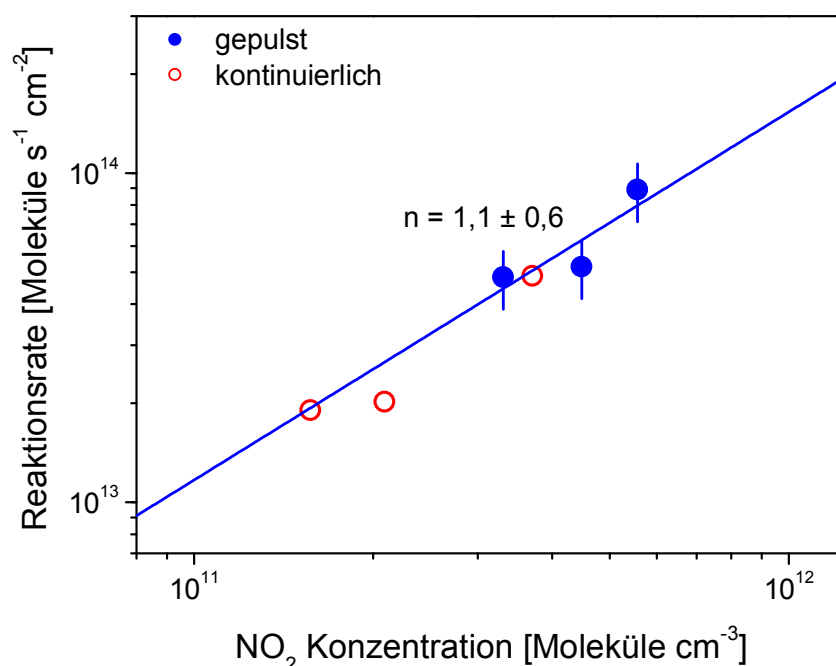


Abbildung 3.10: Bestimmung der Reaktionsordnung von NO₂ auf Saharastaub im gemessenen Konzentrationsbereich von $(1,6-5,6) \cdot 10^{11} \text{ NO}_2\text{-Moleküle/cm}^3$. Die Proben wurden 20 h bei 298 K unter Vakuum getrocknet und die Reaktion bei 298 K durchgeführt.

Die lineare Regression ergibt eine Geradensteigung von $n = (1,1 \pm 0,6)$. Daraus folgt, dass die Wechselwirkung der NO₂-Moleküle mit der Saharastaub-Oberfläche ein Prozess erster Ordnung ist.

Weiterhin zeigt der lineare Anstieg der Reaktionsrate mit steigender NO₂-Konzentration, dass die heterogene Wechselwirkung zwischen den NO₂-Molekülen und der Saharastaub-Oberfläche im untersuchten Konzentrationsbereich nicht von der Oberflächensättigung beeinflusst wird.

Untersuchung der Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von der Probenmasse

Die effektive reaktive Oberfläche im gesamten Probevolumen und damit auch die Gesamtanzahl der freien reaktiven Oberflächenplätze ist nur durch Diffusion der NO₂-Moleküle durch die einzelnen Schichten der gesamten Probe zugänglich. Um zu untersuchen, ob der initiale Aufnahmekoeffizient von der Diffusion der NO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird, wurde in der Abbildung 3.21 der initiale Aufnahmekoeffizient gegen die Probenmasse aufgetragen. Die Anzahl der Saharastaub-Schichten wurde über die Schüttdichte ($\rho_B = 0,93 \text{ g/cm}^3$) und den mittleren Partikeldurchmesser ($d = 20 \text{ }\mu\text{m}$) abgeschätzt.

Die Auftragung des initialen Aufnahmekoeffizienten gegen die Probenmasse zeigt, dass der initiale Aufnahmekoeffizient sowohl unter gepulsten als auch unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen bei Saharastaub-Massen unter 400 mg massenabhängig ist. In diesem Bereich wird der initiale Aufnahmekoeffizient durch die Diffusion der NO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten des Saharastaubs beeinflusst. Daraus folgt, dass die SO₂-Moleküle durch Lücken der einzelnen Probenschichten die darunter liegenden Probenschichten erreichen und so auch mit diesen zum Teil in Wechselwirkung treten können. Für den unter gepulsten Gaseinlassbedingungen und für den unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten ergibt sich bei Probenmassen von mehr als 300 mg ein konstanter Wert von $\gamma_{\text{ini}} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$. Da zwischen den initialen Aufnahmekoeffizienten der beiden Bestimmungsmethoden bei Probenmassen über 300 mg über dem gesamten Massenbereich kein signifikanter Unterschied erkennbar ist, wird noch deutlicher, dass der unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen gemessene initiale Aufnahmekoeffizient, trotz längerer Relaxationszeit (vgl. Kapitel 2.1), nicht signifikant mehr durch die fortschreitende Sättigung der Probenoberfläche und durch die Diffusion der NO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird, als der unter gepulsten Gaseinlassbedingungen gemessene initiale Aufnahmekoeffizient. Dieses Ergebnis unterstreicht weiterhin, dass der unter gepulsten Gaseinlassbedingungen gemessene initiale Aufnahmekoeffizient nur von

der Wechselwirkung der NO_2 -Moleküle mit den freien reaktiven Oberflächenplätzen des Saharastaubs beeinflusst wird.

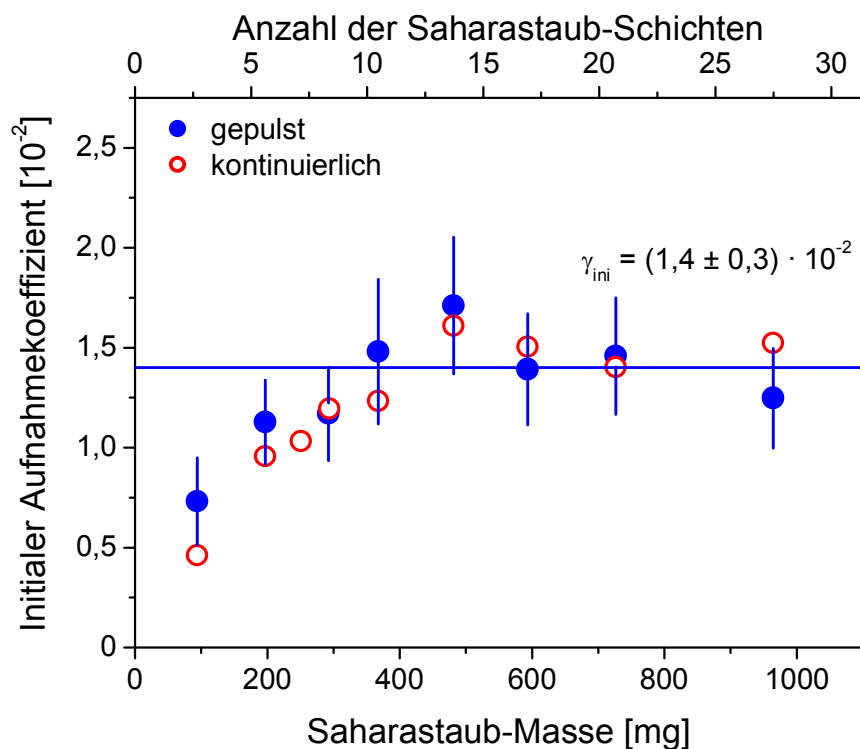


Abbildung 3.21: Massenabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten von NO_2 auf Saharastaub im untersuchten Massenbereich von 94 - 965 mg. Die Proben wurden 20 h bei 298 K unter Vakuum getrocknet und die Reaktion bei 298 K durchgeführt.

3.1.4 Vergleich und Diskussion der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten sind sowohl unabhängig von der Konzentration in der Gasphase als auch unabhängig von der Reaktionstemperatur auf der Probenoberfläche. Eine Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten zeigt sich, wenn die zu untersuchenden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen unter Vakuum getrocknet werden. Bei Trocknungstemperaturen von über $T = 400$ K verringert sich der initiale Aufnahmekoeffizient um rund 30% und ist damit abhängig vom erreichten Trocknungsgrad der Probe. Zum direkten Vergleich der gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten sind die erhaltenen Ergebnisse in der Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Übersicht der gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten

Reaktion	initialer Aufnahmekoeffizient ¹⁾	Konzentration ²⁾ [Moleküle/cm ³]
SO ₂ + α -Fe ₂ O ₃ (298 K getrocknet)	$(8,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-2}$	$(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$
SO ₂ + α -Fe ₂ O ₃ (550 K getrocknet)	$(6,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$	$(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$
SO ₂ + Saharastaub (298 K getrocknet)	$(7,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$
SO ₂ + Saharastaub (550 K getrocknet)	$(5,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$
NO ₂ + α -Fe ₂ O ₃ ³⁾ (298 K getrocknet)	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$
NO ₂ + Saharastaub (298 K getrocknet)	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$

1) unabhängig von der Probenmasse

2) konstante Konzentration, bei der die Massenabhängigkeit untersucht wurde

3) Keil (2002)

Vergleicht man die gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten von α -Fe₂O₃ und Saharastaub, so sind die Werte von α -Fe₂O₃ insgesamt etwas größer als die von Saharastaub. Die Reaktivität der SO₂-Moleküle gegenüber den untersuchten Probenoberflächen ist rund fünfmal größer, als die Reaktivität der NO₂-Moleküle.

Beim weiteren Vergleich der gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten kann man Unterschiede in ihrem massenabhängigen Verhalten erkennen. Der gemessene initiale Aufnahmekoeffizient von SO₂ auf α -Fe₂O₃ ist sowohl unter gepulsten als auch unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen von der Probenmasse unabhängig. Dies zeigt, dass der initiale Aufnahmekoeffizient weder durch die fortschreitende Sättigung der Probenoberfläche noch durch Diffusion der SO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird.

Der gemessene initiale Aufnahmekoeffizient von SO₂ auf Saharastaub ist unter gepulsten Gaseinlassbedingungen ebenfalls unabhängig von der Probenmasse. Dagegen ist der initiale Aufnahmekoeffizient unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen bis zu einer Probenmasse von 200 mg von der Probenmasse abhängig. In diesem Bereich wird der initiale Aufnahmekoeffizient durch Diffusion der SO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst.

Bei einer heterogenen Reaktion stehen Reaktion und Diffusion der Gasmoleküle immer in Konkurrenz zueinander. Da die Aufnahmegeschwindigkeit der SO₂-Moleküle bei beiden untersuchten Probenoberflächen nahezu gleich groß ist, sollte der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Massenabhängigkeit des initialen Aufnahme-

koeffizienten keinen messbaren Einfluss haben. So kann angenommen werden, dass die unterschiedliche Massenabhängigkeit durch die unterschiedliche Partikelgrößenverteilung der untersuchten Mineralstaubpartikel zustande kommt. Während die Partikelgrößenverteilung des α -Fe₂O₃ mit 50 - 200 μ m relativ homogen ist, so ist sie beim Saharastaub mit Partikeldurchmessern von 1 - 500 μ m sehr breit gestreut. Diese breite Partikelverteilung könnte den SO₂-Molekülen ermöglichen, schneller durch die Lücken der einzelnen Saharastaubschichten zu diffundieren, so dass der initiale Aufnahmekoeffizient unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen messbar durch die Diffusion der SO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird.

Der gemessene initiale Aufnahmekoeffizient von NO₂ auf α -Fe₂O₃ ist unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen von der Probenmasse unabhängig (Keil 2002). Im Gegensatz dazu ist der gemessene initiale Aufnahmekoeffizient von NO₂ auf Saharastaub sowohl unter gepulsten, als auch unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen bis zu einer Probenmasse von 300 mg massenabhängig. Dies zeigt, dass der initiale Aufnahmekoeffizient durch die Diffusion der NO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird.

Da auch in diesem Fall die Aufnahmegeschwindigkeit der NO₂-Moleküle bei beiden untersuchten Probenoberflächen nahezu gleich groß ist, sollte auch hier der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Massenabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten keinen messbaren Einfluss haben. So kann auch hier angenommen werden, dass die unterschiedliche Massenabhängigkeit durch die unterschiedliche Partikelgrößenverteilung der untersuchten Mineralstaubpartikel zustande kommt. So ermöglicht die breite Partikelverteilung den NO₂-Molekülen, schneller durch die Lücken der einzelnen Saharastaubschichten zu diffundieren, so dass der initiale Aufnahmekoeffizient unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen messbar durch die Diffusion der NO₂-Moleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird.

Noch deutlicher wird der Einfluss der Diffusion der Gasmoleküle durch die Lücken der einzelnen Probenschichten auf die Massenabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten, wenn man die initialen Aufnahmekoeffizienten von SO₂ mit denen von NO₂ vergleicht. Da die Aufnahme der NO₂-Moleküle auf die untersuchten Probenoberflächen rund fünfmal langsamer erfolgt, als die Aufnahme der SO₂-Moleküle, ermöglicht die niedrigere Reaktivität den NO₂-Molekülen eine Diffusion in noch tiefere Probenschichten. So wird der initiale Aufnahmekoeffizient von NO₂ auf Saharastaub durch die größere

Partikelverteilung sogar unter gepulsten Gaseinlassbedingungen durch die Diffusion der NO_2 -Moleküle in tiefere Probenschichten deutlich messbar beeinflusst.

Von Underwood et al. (2000) wurde der initiale Aufnahmekoeffizient von NO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in einer Knudsen-Zelle unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen bestimmt. Für das verwendete $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wird ein mittlerer Partikeldurchmesser von $69\text{ }\mu\text{m}$, eine Schüttdichte von $1,1\text{ g/cm}^3$ und eine BET-Oberfläche von $18\text{ cm}^2/\text{mg}$ angegeben. Der verwendete Probenhalter besitzt eine geometrische Oberfläche von $5,0\text{ cm}^2$. Die Reaktion von NO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurde in einem Massenbereich von 20 bis 560 mg (0,5 bis 14,7 Schüttschichten) untersucht und die NO_2 -Konzentration zwischen $2,4 \cdot 10^{10}$ bis $2,4 \cdot 10^{14}$ Moleküle/ cm^3 variiert. Bei NO_2 -Konzentrationen bis zu $2,4 \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 haben die Autoren festgestellt, dass der initiale Aufnahmekoeffizient Konzentrationsunabhängig ist. Daraus folgt, dass in diesem Konzentrationsbereich eine Reaktion erster Ordnung vorliegt. Ab NO_2 -Konzentrationen über $2,4 \cdot 10^{11}$ nimmt der initiale Aufnahmekoeffizient mit steigender NO_2 -Konzentration ab. In diesem Bereich wird der initiale Aufnahmekoeffizient durch die Sättigung der Probenoberfläche beeinflusst.

Aus der massenabhängigen Untersuchung haben die Autoren festgestellt, dass der initiale Aufnahmekoeffizient bei Massen bis zu 120 mg (3,2 Schüttschichten) linear von der Probenmasse abhängig ist und dann bei höheren Massen ein Maximalwert von $\gamma_{\text{geom}} = 5,1 \cdot 10^{-3}$ erreicht.

Aus der Massenabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten schließen die Autoren, dass der initiale Aufnahmekoeffizient durch Diffusion der Gasmoleküle in tiefere Probenschichten beeinflusst wird. Bei der Berechnung des initialen Aufnahmekoeffizienten werden nur die Stöße der Gasmoleküle mit der geometrischen Oberfläche des Probenhalters berücksichtigt. Die Autoren versuchen mit einem so genannten „Layer-by-Layer-Modell“, neben den Stößen der Gasmoleküle mit der ersten Probenschicht, die Stöße der Gasmoleküle mit den tiefer liegenden Probenschichten zu berücksichtigen, und so einen „wahren Aufnahmekoeffizienten“ zu bestimmen. Dabei werden die physikalischen Eigenschaften wie die BET-Oberfläche, der Partikeldurchmesser und die Schüttdichte der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel sowie die Diffusionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle in die Poren und Kanäle des zu untersuchenden Feststoffes berücksichtigt. Als variable Parameter werden die Porengröße und der „wahre Aufnahmekoeffizient“ an die gemessenen Werte angepasst. Für den wahren initialen Aufnahmekoeffizienten erhalten die Autoren einen Wert von

$\gamma_t = 9,0 \cdot 10^{-6}$. Da in diesem Modell als Grundlage die Oberflächensättigung durch eine Langmuir-Adsorption beschrieben wird und für die Diffusion der Gasmoleküle in die innere Probenoberfläche eine konstante effektive Diffusionsgeschwindigkeit angenommen wird, können diese Annahmen zu einer zu starken Vereinfachung des Modells führen (Goodman et al. 2001), so dass dem „wahren Aufnahmekoeffizienten“ doch keine wahre Bedeutung zuzuschreiben ist. Außerdem stellt ein weiterer Schwachpunkt die Verwendung der BET-Oberfläche als reaktive Probenoberfläche dar.

Die BET-Oberfläche wird normalerweise mit Stickstoff bestimmt. Daraus ergibt sich für die Verwendung der BET-Oberfläche für andere Moleküle eine gewisse Unsicherheit. Die Stickstoffmoleküle sind relativ klein und unreaktiv, so dass sie bis in die kleinsten Poren und Kanäle des zu untersuchenden Probenkörpers eindringen können. Bei größeren und daneben noch reaktiven Gasmolekülen ist die zugängliche reaktive Probenoberfläche kleiner als die bestimmte BET-Oberfläche, so dass der Wert von γ_{BET} den initialen Aufnahmekoeffizienten zu klein wiedergibt.

Um die Unsicherheiten bei der Bestimmung des „wahren“ Aufnahmekoeffizienten“ durch das „Layer-by-Layer-Model“ zu reduzieren, wurde von den Autoren versucht, den „wahren“ initialen Aufnahmekoeffizienten nur aus der linearen Massenabhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten zu bestimmen. In diesem Bereich ist die gesamte verwendete Probenmasse, und damit die gesamte äußere und innere Probenoberfläche, den Gasmolekülen für die Reaktion zugänglich. Für den massenabhängigen Aufnahmekoeffizienten wurde durch lineare Regression ein Wert von $\gamma = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^{-1}$ ermittelt. Durch Multiplikation des massenabhängigen Aufnahmekoeffizienten mit der geometrischen Oberfläche des Probenhalters und Division durch die BET-Oberfläche der verwendeten Probenmasse erhält man einen initialen Aufnahmekoeffizienten, der sich auf die BET-Oberfläche des zu untersuchenden Mineralstaubs bezieht. Für die untersuchte Reaktion von NO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erhalten die Autoren einen Wert von $\gamma_{\text{BET}} = 9,7 \cdot 10^{-6}$.

In einer weiteren Arbeit von Underwood et al. (2001) wurde der initiale Aufnahmekoeffizient von NO_2 auf Saharastaub unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen bei konstanten NO_2 -Konzentrationen von $1,2 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3$ bestimmt. Für den verwendeten Saharastaub wird ein mittlerer Partikeldurchmesser von $25 \mu\text{m}$, eine BET-Oberfläche von $31 \text{ cm}^2/\text{mg}$ angegeben. Die Reaktion von NO_2 mit Saharastaub wurde in einem Massenbereich von 500 bis 1225 mg auf einem Probenhalter mit einer

geometrischen Oberfläche von $5,0 \text{ cm}^2$ untersucht. Die Autoren haben festgestellt, dass der initiale Aufnahmekoeffizient in dem untersuchten Massenbereich linear von der Probenmasse abhängig ist. Aus der Steigung ermittelten die Autoren einen Wert von $\gamma = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^{-1}$. Wird der von der Probenmasse abhängige initiale Aufnahmekoeffizient auf die BET-Oberfläche des Sahara-Staubs bezogen, so erhält man einen Wert von $\gamma_{\text{BET}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$.

Von Ullerstam et al. (2003) wurde der initiale Aufnahmekoeffizient von NO_2 auf Saharastaub unter gepulsten Gaseinlassbedingungen bestimmt. Die Reaktion wurde in einem Konzentrationsbereich von $(1,0 - 1,5) \cdot 10^{13} \text{ Moleküle/cm}^3$ untersucht und eine Reaktion erster Ordnung festgestellt. Die geometrische Oberfläche des Probenhalters beträgt hier $33,2 \text{ cm}^2$ und die BET-Oberfläche des Saharastaubs wurde mit $500 \text{ cm}^2/\text{mg}$ angegeben. Der mittlere Partikeldurchmesser des Saharastaubs beträgt $< 20 \text{ }\mu\text{m}$. Der initiale Aufnahmekoeffizient wurde von Probenmassen von 11 bis 125 mg (0,06 bis 0,67 Schüttsschichten) untersucht. Die ermittelten initialen Aufnahmekoeffizienten sind im untersuchten Massenbereich linear von der Probenmasse abhängig. Auf die geometrische Oberfläche des Probenhalters bezogen ergibt sich für den initialen Aufnahmekoeffizienten bei einer Probenmasse von 20 mg ein Wert von $\gamma = (1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$. Auch hier gehen die Autoren davon aus, dass im gesamten untersuchten Massenbereich die BET-Oberfläche für die Gasmoleküle zugänglich ist. Wird der massenabhängige initiale Aufnahmekoeffizient auf die BET-Oberfläche des Saharastaubs umgerechnet, so ergibt sich für die gleiche Probenmasse ein Wert von $\gamma = (6,2 \pm 3,3) \cdot 10^{-7}$.

In der gleichen Arbeit wurde auch der initiale Aufnahmekoeffizient von SO_2 auf Saharastaub in einer Knudsen-Zelle unter gepulsten Gaseinlassbedingungen bestimmt. Die Reaktion wurde in einem Konzentrationsbereich von $(5,4 - 15) \cdot 10^{12} \text{ Moleküle/cm}^3$ untersucht und eine Reaktion erster Ordnung festgestellt. Die BET-Oberfläche des Saharastaubs wurde mit $500 \text{ cm}^2/\text{mg}$ angegeben und der mittlere Partikeldurchmesser der Saharastaub-Partikel beträgt $< 20 \text{ }\mu\text{m}$. Die ermittelten initialen Aufnahmekoeffizienten sind im untersuchten Massenbereich von 11 bis 125 mg (0,06 bis 0,67 Schüttsschichten) Saharastaub ebenfalls linear von der Probenmasse abhängig. Die gemessenen Aufnahmekoeffizienten betragen bei einer Probenmasse von 20 mg $\gamma = (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$.

bezogen auf die geometrische Oberfläche des Probenhalters und $\gamma = (4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ bezogen auf die BET-Oberfläche des Saharastaubs.

Von Usher et al. (2002) wurde der initiale Aufnahmekoeffizient von SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in einer Knudsen-Zelle unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen bei konstanten SO_2 -Konzentrationen von $1,3 \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 bestimmt. Die geometrische Oberfläche des Probenhalters beträgt $5,07 \text{ cm}^2$ und die BET-Oberfläche des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurde mit $23 \text{ cm}^2/\text{mg}$ angegeben. Im untersuchten Massenbereich von 5,5 bis 16,5 mg (0,14 bis 0,43 Schütttschichten) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist der initiale Aufnahmekoeffizient linear von der Probenmasse abhängig. Auch hier wurde zur Berechnung des initialen Aufnahmekoeffizienten die BET-Oberfläche des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ herangezogen. Der ermittelte initiale Aufnahmekoeffizient bezogen auf die BET-Oberfläche beträgt hier $\gamma = (7,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-5}$.

In einer weiteren Arbeit von Ullerstam et al. (2002) wurde der Aufnahmekoeffizient von SO_2 auf Saharastaub mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde die Sulfat-Bande im DRIFT-Spektrum integriert und die Anzahl der Sulfat-Moleküle die auf der Saharastaub-Oberfläche gebildet wurden mit Hilfe der Ionenchromatographie korreliert. Die geometrische Oberfläche des Probenhalters wurde mit $0,81 \text{ cm}^2$ angegeben und die BET-Oberfläche des Saharastaubs mit $500 \text{ cm}^2/\text{mg}$. Die Reaktion wurde in einem Konzentrationsbereich von $(0,17 - 2,00) \cdot 10^{13}$ Moleküle/ cm^3 untersucht und eine Reaktion erster Ordnung festgestellt. Der ermittelte Aufnahmekoeffizient auf die geometrische Oberfläche bezogen beträgt $\gamma = (4,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$ und der auf die BET-Oberfläche des Saharastaubs bezogene Aufnahmekoeffizient beträgt $\gamma = (4,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$. Eine Untersuchung der Massenabhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Auf Grund der relativ geringen Zeitauflösung der DRIFT-Spektroskopie von etwa einer Minute wird der Aufnahmekoeffizient von der Sättigung der Oberfläche durch die fortgeschrittene Aufnahme von SO_2 auf der Saharastaub-Oberfläche und von der Diffusion der SO_2 -Moleküle in die tieferen Probenschichten beeinflusst. Aber viel wichtiger als die geringe Zeitauflösung ist die Tatsache, dass sich der Aufnahmekoeffizient im Gegensatz zu den anderen Aufnahmekoeffizienten sich nicht auf den Verlust der Gasmoleküle aus der Gasphase bezieht, sondern auf die Bildung von Sulfat-Molekülen auf der Saharastaub-

Oberfläche. So bezieht sich der Aufnahmekoeffizient nicht auf den primären Aufnahmeschritt, sondern auf eine Folgereaktion die nach der Aufnahme folgt.

Von Adams et al. (2005) wurde die Reaktion von SO_2 auf Saharastaub in einem Strömungsrohr untersucht. Der initiale Aufnahmekoeffizient wurde in einem Massenbereich von 1 bis 18 mg Saharastaub bestimmt. Die BET-Oberfläche des Saharastaubs wurde mit $513 \text{ cm}^2/\text{mg}$ angegeben. Die Reaktion wurde in einem Konzentrationsbereich von $(2 - 40) \cdot 10^{10} \text{ Moleküle/cm}^3$ untersucht und eine Reaktion erster Ordnung festgestellt. Der von der Probenmasse linear abhängige initiale Aufnahmekoeffizient wurde auf die BET-Oberfläche bezogen und beträgt $\gamma = (6,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$. Des weiteren wurde der initiale Aufnahmekoeffizient bei einer Temperatur von 258 K untersucht und kein signifikanter Unterschied zu dem gemessenen Wert bei 298 K festgestellt.

Zur besseren Vergleichbarkeit der gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten in dieser Arbeit mit denen in der Literatur werden die initialen Aufnahmekoeffizienten die sich auf die geometrische Oberfläche des Probenhalters beziehen, auf die spezifische BET-Oberfläche der verwendeten Proben umgerechnet. Dazu werden die gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten mit der geometrischen Oberfläche des verwendeten Probenhalters multipliziert und durch die entsprechende BET-Oberfläche dividiert. Zur Berechnung der BET-Oberfläche wird die Probenmasse über die Schüttdichte und dem Partikeldurchmesser abgeschätzt, die benötigt wird, um die geometrische Oberfläche des Probenhalters komplett zu bedecken. Die berechneten BET-Oberflächen für eine Probenschicht betragen für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $A_{\text{BET}}(169,7 \text{ mg}) = 3394,8 \text{ cm}^2$ und für Saharastaub $A_{\text{BET}}(35,1 \text{ mg}) = 17539,8 \text{ cm}^2$. Damit ist die BET-Oberfläche von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 180mal größer als die geometrische Oberfläche des Probenhalters und die BET-Oberfläche von Saharastaub ist 930mal größer. In der Tabelle 3.2 werden die gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten mit denen in der Literatur verglichen.

Zwischen den gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten in dieser Arbeit und den aufgeführten Werten aus der Literatur besteht zum Teil eine Diskrepanz von ein bis zwei Größenordnungen.

Tabelle 3.2: Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen masseunabhängigen initialen Aufnahmekoeffizienten mit der Literatur

Reaktion	γ_{geo}	γ_{BET}	Literatur
$\text{SO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾	$(8,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-2}$	$(4,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	diese Arbeit
$\text{SO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾		$(7,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-5}$	Usher et al. (2002)
$\text{SO}_2 + \text{Saharastaub}$ ¹⁾	$(7,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$	$(8,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$	diese Arbeit
$\text{SO}_2 + \text{Saharastaub}$ ^{1) a)}	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	Ullerstam et al. (2003)
$\text{SO}_2 + \text{Saharastaub}$ ^{2) b)}	$(4,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$	Ullerstam et al. (2002)
$\text{SO}_2 + \text{Saharastaub}$ ^{3) c)}	$3 \cdot 10^{-2}$	$(6,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	Adams et al. (2005)
$\text{NO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	Keil (2002)
$\text{NO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	Underwood et al. (2000)
$\text{NO}_2 + \text{Saharastaub}$ ¹⁾	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	diese Arbeit
$\text{NO}_2 + \text{Saharastaub}$ ¹⁾		$1,2 \cdot 10^{-6}$	Underwood et al. (2001)
$\text{NO}_2 + \text{Saharastaub}$ ^{1) a)}	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(6,2 \pm 3,3) \cdot 10^{-7}$	Ullerstam et al. (2003)

1) Knudsen-Zelle, 2) DRIFT-Spektroskopie, 3) Strömungsrohr

a) gemessen bei einer Probenmasse von 20 mg, bei linearer Abhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten von der Probenmasse

b) Massenabhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten wurde nicht untersucht

c) Aufnahmekoeffizient ist linear von der Probenmasse abhängig

Während der Aufnahme von NO_2 und SO_2 auf den untersuchten Probenoberflächen wurde ein zeitabhängiger Verlauf der Aufnahme der Gasmoleküle beobachtet. Dieser zeitliche Verlauf der Aufnahme resultiert aus der fortschreitenden Sättigung der Probenoberfläche mit aufgenommenen Gasmolekülen. Wird der initiale Aufnahmekoeffizient in diesem Bereich der Oberflächensättigung bestimmt, so kann eine Massenabhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten gemessen werden, die aus der Relaxaktionszeit des Experimentes resultiert. Die in dieser Arbeit bestimmten Aufnahmekoeffizienten wurden mit einer Relaxaktionszeit von rund 100 ms bestimmt (vgl. Kapitel 2.1). Der experimentelle Aufbau der von Usher et al. (2002) und von Underwood et al. (2000, 2001) zur Messung der Aufnahmekoeffizienten benutzt wurde, hat bestenfalls eine Relaxaktionszeit von 5 s. Diese relativ lange Relaxaktionszeit könnte erklären, wodurch die Massenabhängigkeit der gemessenen Aufnahmekoeffizienten zustande gekommen sein könnte, so dass die gemessenen Aufnahmekoeffizienten nur scheinbar von der Probenmasse abhängig sind.

Von Ullerstam et al. (2003) wurden die Aufnahmekoeffizienten auch unter gepulsten Gaseinlassbedingungen in einer Knudsen-Zelle analog zu dieser Arbeit bestimmt. Dabei haben die Autoren eine Massenabhängigkeit der Aufnahmekoeffizienten festgestellt. Die Mineralstaubproben wurden als Wassersuspension mit Hilfe eines Zerstäubers auf einen geheizten Probenträger aufgesprüht. Diese Art der Probenvorbereitung kann die Größenverteilung der Partikel zugunsten von kleineren Partikeln verändern. Weiterhin kann die chemische Zusammensetzung der zu untersuchenden Mineralstaubproben verändert werden, weil lösliche Bestandteile besser auf den Probenträger gesprüht werden können, als unlösliche Bestandteile. Dadurch ist es nur schwer möglich, diese zitierten Werte der Aufnahmekoeffizienten direkt mit den in dieser Arbeit erhaltenen Aufnahmekoeffizienten zu vergleichen.

Die von Adams et al. (2005) gemessenen Aufnahmekoeffizienten wurden in einem Strömungsrohr gemessen. Dazu wurde Saharastaub mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $15\text{ }\mu\text{m}$ und einer Schüttdichte von $0,93\text{ cm}^3/\text{mg}$ verwendet. Auf Grundlage dieser Werte benötigt man etwa $1,4\text{ mg}$, um eine Oberfläche von einem Quadratzentimeter mit einer Probenschicht zu bedecken. Das Strömungsrohr, welches von Adams et al. benutzt wurde, hat eine geometrische Probenträgeroberfläche von 165 cm^2 , die durch die Wand des Strömungsrohrs gebildet wird. Um diese Probenträgeroberfläche vollständig mit einer Saharastaub-Schicht zu bedecken, werden etwa 230 mg Saharastaub benötigt. Wie von Adams et al. selbst beschrieben wurde, bleiben die kleineren Partikel mit einem Durchmesser von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ bevorzugt an der Strömungsrohrwand haften, so dass nur 15 mg benötigt werden, um die Probenträgeroberfläche vollständig mit Saharastaub zu bedecken. Von Adams et al. wurde der Aufnahmekoeffizient bis zu einer Masse von 18 mg Saharastaub gemessen und es wurde beobachtet, dass die Aufnahmekoeffizienten mit zunehmender Probenmasse ansteigen. Bei einer Probenmasse von 17 mg haben Adams et al. für den initialen Aufnahmekoeffizienten bezogen auf die geometrische Oberfläche des Probenhalters einen Wert von $\gamma = 3 \cdot 10^{-2}$ gemessen. Damit kommt dieser gemessene Wert der in dieser Arbeit gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten am nächsten.

Viel größer ist jedoch die Diskrepanz zwischen den initialen Aufnahmekoeffizienten die sich auf die geometrische Oberfläche beziehen zu den initialen Aufnahmekoeffizienten die sich auf die BET-Oberfläche der verwendeten Proben beziehen. Hier betragen die

Unterschiede zwischen den gemessenen Werten zwei bis vier Größenordnungen. Alle zitierten Aufnahmekoeffizienten aus der Literatur zeigen eine Abhängigkeit von der Probenmasse. Daraus schlossen die einzelnen Autoren, dass die Gasmoleküle in das Innere der Probe hineindiffundieren und so die gesamte BET-Oberfläche als reaktive Oberfläche zur Verfügung steht. Damit stellen die berichteten Aufnahmekoeffizienten eine zusammengesetzte Größe aus mindestens Aufnahme und Diffusion dar.

In der Literatur gibt es seit langem schon eine kontroverse Diskussion darüber, ob die BET-Oberfläche als Basis zur Berechnung der Stossfrequenz herangezogen werden sollte oder ob die geometrische Oberfläche des Probenhalters für die Berechnung der Stossfrequenz bevorzugt werden sollte (Adams et al. 2005, Fenter et al. 1996, Hanisch und Crowley 2001, Seisel et al. 2005a, Usher et al. 2002). Die BET-Oberfläche ist die Summe aus äußerer und innerer Oberfläche und stellt die größtmögliche reaktive Oberfläche für eine heterogene Reaktion dar. Bei porösen Proben wie z.B. Metalloxiden kann die innere Oberfläche 4 bis 5 Größenordnungen größer sein als die äußere. Die Stoßfrequenz kann in diesem Falle um mehrere Größenordnungen überschätzt werden. Die geometrische Oberfläche dagegen ist die kleinste Oberfläche, die einem Gasmolekül für die heterogene Wechselwirkung zu Verfügung steht. Damit ist auch die berechnete Stoßfrequenz ein unterer Grenzwert. Die Verwendung der geometrischen Oberfläche anstelle der BET-Oberfläche ist jedoch aus folgenden Gründen zu bevorzugen:

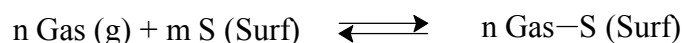
- Im Gegensatz zur BET-Oberfläche eines Feststoffes ist die geometrische Oberfläche relativ einfach zu bestimmen. Außerdem bezieht sich die BET-Oberfläche auf die Masse des Feststoffes. Um einen konkreten Wert für die Berechnung der Stoßfrequenz zu erhalten, muss die entsprechende BET-Oberfläche über die Probenmasse der obersten Probenschicht ermittelt werden. Die entsprechende Probenmasse kann über die Dichte und des Partikeldurchmessers abgeschätzt werden.
- Das Verhältnis von geometrischer Oberfläche zur tatsächlichen äußeren Oberfläche sinkt mit steigendem Rauheitsgrad der festen Probe. Allein aus dieser Überlegung ergibt sich, dass die tatsächliche äußere Oberfläche einen Faktor 2 bis 10 größer sein kann, als die geometrische Oberfläche. Der Aufnahmekoeffizient kann damit etwa um eine Größenordnung überschätzt werden. Bei der Verwendung der BET-Oberfläche zur Berechnung der Stoßfrequenz kann der Aufnahmekoeffizient aber um 4 bis 5 Größenordnungen unterschätzt werden.
- In atmosphärisch chemischen Modellen wird in der Regel die reaktive Partikeloberfläche, die für die heterogene Wechselwirkung zur Verfügung steht, aus dem

Partikeldurchmesser und der Anzahl der Partikel abgeschätzt. Damit handelt es sich auch in diesen Modellen um eine geometrische Oberfläche. Damit kann ein auf die geometrische Oberfläche normierter Aufnahmekoeffizient direkt in diesen Modellen verwendet werden.

In wie weit die innere Probenoberfläche für die verwendeten Gasmoleküle in dieser Arbeit zugänglich ist, könnte der zeitliche Verlauf der Aufnahmeexperimente unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen zeigen. Sind reaktive Plätze tatsächlich im Inneren der Probe zugänglich, so muss weiterhin unterschieden werden, ob die Adsorption oder die Diffusion der Geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist.

3.2 Untersuchung der zeitabhängigen Aufnahme

Aus den Experimenten unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen lässt sich zu Beginn der Reaktion der initiale Aufnahmekoeffizient bestimmen (vgl. Kapitel 2.1.3). Darüber hinaus kann der zeitliche Verlauf der Aufnahme der Gasmoleküle an der Probenoberfläche verfolgt werden. Für die Aufnahme eines Gases auf eine Probenoberfläche kann unter Berücksichtigung einer Reaktion erster Ordnung (vgl. Kapitel 3.1) folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden:



Die Gasmoleküle können mit den reaktiven Oberflächenplätzen soweit in Wechselwirkung treten, dass sie auf die Oberfläche des Feststoffes adsorbiert werden. Auf der anderen Seite können bereits adsorbierte Gasmoleküle wieder zurück in die Gasphase desorbieren, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ausbilden kann.

Um festzustellen, ob es sich bei der Aufnahme der Gasmoleküle auf der Probenoberfläche um einen reversiblen oder irreversiblen Prozess handelt wurde überprüft, ob die auf der Probenoberfläche adsorbierten Gasmoleküle wieder von der Probenoberfläche desorbieren. Um die Desorption der auf der Probenoberfläche adsorbierten Gasmoleküle zu untersuchen, wurde nach der Messung des zeitlichen Verlaufs der Aufnahme der Gasmoleküle auf die Probenoberfläche der Gas-Fluss bei geschlossenem Stempel abgeschaltet. Wenn kein Gas-Fluss aus der Probenkammer mehr am Massenspektrometer detektiert wurde, wurde der Stempel hochgezogen und simultan das entsprechende Signal

am Massenspektrometer verfolgt. Ein typischer Verlauf der durchgeführten Messungen unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen und die anschließende Prüfung auf Desorption der Gas-Moleküle von der Probenoberfläche ist in der Abbildung 3.12 dargestellt. Bei dieser Messung handelt es sich um das gleiche Experiment, das schon zur Beschreibung der Bestimmung des initialen Aufnahmekoeffizienten im Kapitel 2.1.3 in der Abbildung 2.8 beschrieben wurde. An dieser Stelle soll der weitere zeitliche Verlauf der Aufnahme der Gas-Moleküle auf die Proben-Oberfläche und die Desorption der Gas-Moleküle von der Probenoberfläche betrachtet werden.

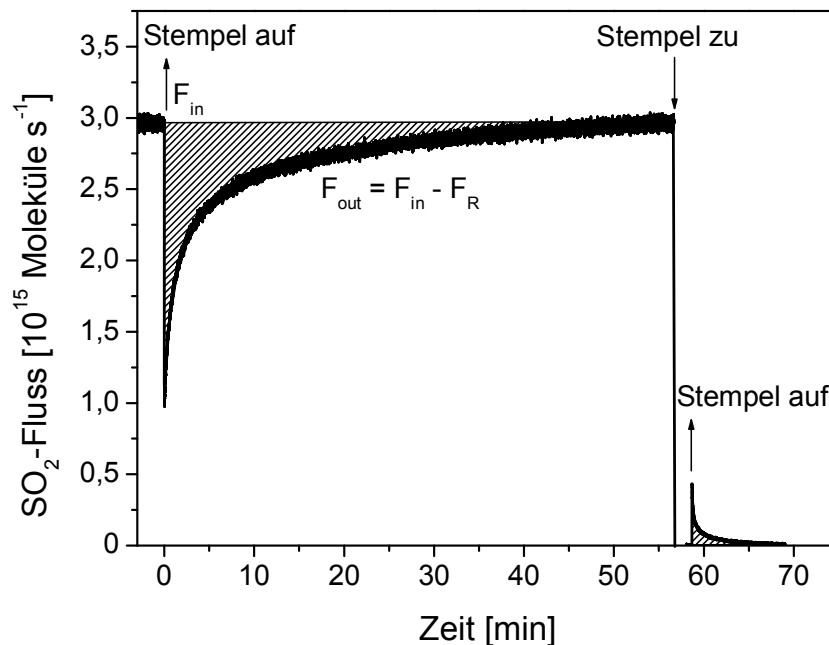


Abbildung 3.12: Aufnahmeexperiment von SO_2 auf Eisenoxid unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen mit anschließender Untersuchung auf Desorption der aufgenommenen SO_2 -Moleküle bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$). Die Probe wurde bei 298 K für 20 Stunden unter Vakuum getrocknet. Die Probenmasse von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beträgt $m = 548 \text{ mg}$ und die SO_2 -Konzentration $[\text{SO}_2] = 4,6 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3$.

Für die gezeigte Messung wurden 548 mg Eisenoxid auf den Probenträger aufgebracht. Bei einem stationären Fluss von $F_{\text{in}} = 2,96 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle/s}$ wurde der Stempel bei $t = 0 \text{ min}$ hochgezogen, so dass sich der Probenhalter öffnete und die Reaktion der SO_2 -Moleküle mit der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gestartet wurde. Zu Beginn der Reaktion wurde eine sprunghaftige Abnahme des SO_2 -Flusses beobachtet. Es folgt ein schneller Anstieg des SO_2 -

Flusses, der mit zunehmender Oberflächenbelegung immer langsamer wird und bei vollständiger Belegung der α -Fe₂O₃-Oberfläche wieder dem Fluss vor der Reaktion entspricht. Der reaktive Fluss F_R ist dabei dem Anteil an SO₂-Molekülen, die auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche adsorbiert werden, äquivalent. Durch Integration des reaktiven Flusses in den Grenzen von $t = 0$ min bis t erhält man aus der resultierenden Fläche die Anzahl der SO₂-Moleküle, die auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche bis zum Zeitpunkt t adsorbiert wurden.

Nach dem Aufnahmeexperiment wurde der Stempel bei $t = 56$ min geschlossen und der SO₂-Fluss in die Probenkammer abgeschaltet. Bei $t = 58$ min wurde der Stempel hochgezogen. Der resultierende SO₂-Fluss stammt nun von den SO₂-Molekülen, die von der α -Fe₂O₃-Oberfläche desorbieren. Aus der Fläche unter dem Signal lässt sich die Anzahl an desorbierten SO₂-Molekülen bestimmen.

3.2.1 Untersuchung der Aufnahme von SO₂ auf α -Fe₂O₃

Der zeitliche Verlauf der Reaktion von SO₂ mit α -Fe₂O₃ wurde bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) in einem Konzentrationsbereich von $[\text{SO}_2] = (0,6 - 5,5) \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³ untersucht und die α -Fe₂O₃-Masse zwischen 101 - 743 mg variiert. Zur Durchführung der Reaktion wurden die α -Fe₂O₃-Proben wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben vorbereitet.

Um den Einfluss der Probentrocknung auf die Aufnahme der SO₂-Moleküle auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche zu überprüfen, wurde ein Teil der α -Fe₂O₃-Proben vor der Durchführung der Messung drei Stunden lang bei 550 K unter Vakuum getrocknet. Die Reaktion mit diesen Proben wurde ebenfalls bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) durchgeführt. Die SO₂-Konzentrationen betrugen hier zwischen $[\text{SO}_2] = (1,0 - 8,8) \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³ und die α -Fe₂O₃-Probenmasse wurde zwischen 154 - 763 mg variiert.

Trägt man die Anzahl der SO₂-Moleküle die adsorbiert wurden gegen die Zeit auf, so erhält man den zeitlichen Verlauf der Adsorption. In der Abbildung 3.13 ist der zeitliche Verlauf der Adsorption bei unterschiedlichen SO₂-Konzentrationen in der Gasphase und konstanter α -Fe₂O₃-Probenmasse dargestellt. Die verwendeten α -Fe₂O₃-Probenmassen von (161 ± 3) mg entsprechen etwa einer formalen Schüttschicht auf dem verwendeten Probenträger.

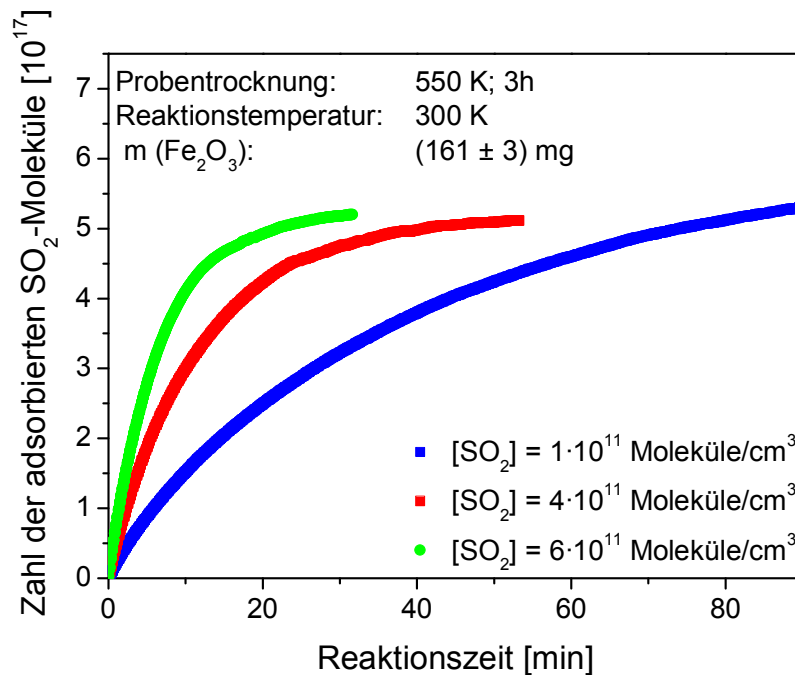


Abbildung 3.13: Konzentrationsabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von SO₂ auf α -Fe₂O₃. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) durchgeführt.

Es zeigt sich, dass mit steigender SO₂-Konzentration die maximale Belegung der α -Fe₂O₃-Probenoberfläche immer schneller erreicht wird.

In der Abbildung 3.14 ist der zeitliche Verlauf der Adsorption bei unterschiedlichen α -Fe₂O₃-Probenmassen und relativ konstanten SO₂-Konzentrationen dargestellt.

Die gesamte aufgenommene Menge an SO₂ steigt mit der Probenmasse an, so dass es immer länger dauert, bis die maximale Belegung der α -Fe₂O₃-Probenoberfläche erreicht wird. Dies zeigt, dass bei längeren Expositionsdauern eine Diffusion in die tieferen Schichten der Probe stattfindet.

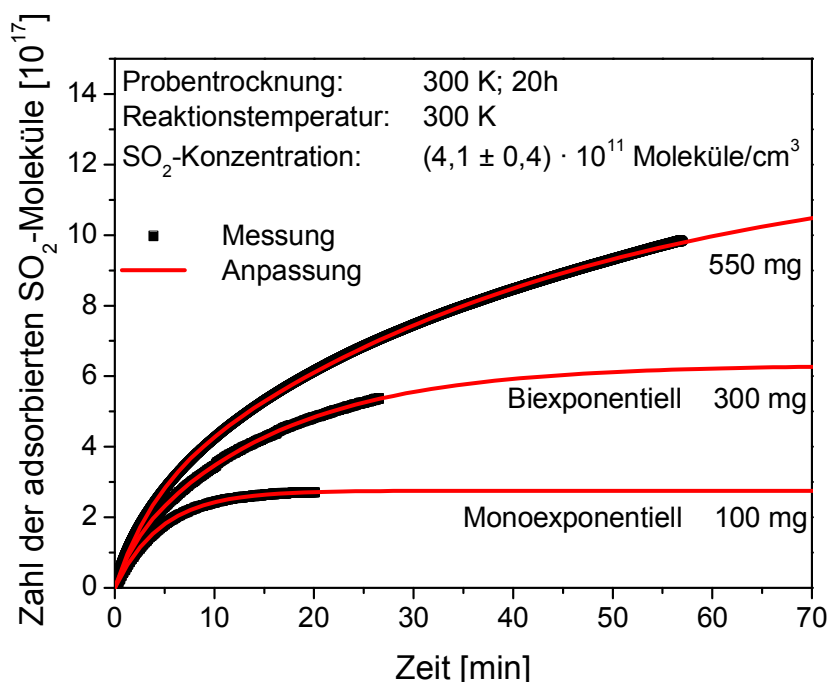


Abbildung 3.14: Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von der α -Fe₂O₃-Probenmasse. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) durchgeführt. Bis zu einer α -Fe₂O₃-Probenmasse von 200 mg lässt sich eine monoexponentielle mathematische Funktion an die gemessenen zeitlichen Verläufe der Adsorption anpassen. Bei einer Probenmasse von mehr als 200 mg ist nur noch eine Anpassung einer biexponentiellen mathematischen Funktion an die gemessenen zeitlichen Verläufe der Adsorption erfolgreich.

Die zeitlichen Verläufe der Aufnahme von SO₂-Molekülen auf die α -Fe₂O₃-Oberfläche lassen sich mit folgender monoexponentiellen mathematischen Funktion bis zu einer Probenmasse von 200 mg beschreiben:

$$\{\text{SO}_2\}_{\text{ads}}(t) = A_1 \cdot [1 - \exp(-b_1 \cdot t)] \quad (3.2-1)$$

In dieser monoexponentiellen Gleichung entspricht A_1 die Anzahl an adsorbierbaren SO₂-Molekülen bei $t = \infty$ auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche. Die Variable b_1 enthält eine Geschwindigkeitskonstante, die den zeitabhängigen Verbrauch der entsprechenden reaktiven freien Oberflächenplätze bestimmt.

In der Abbildung 3.15 sind die ermittelten Zeitkonstanten gegen die SO₂-Konzentration aufgetragen.

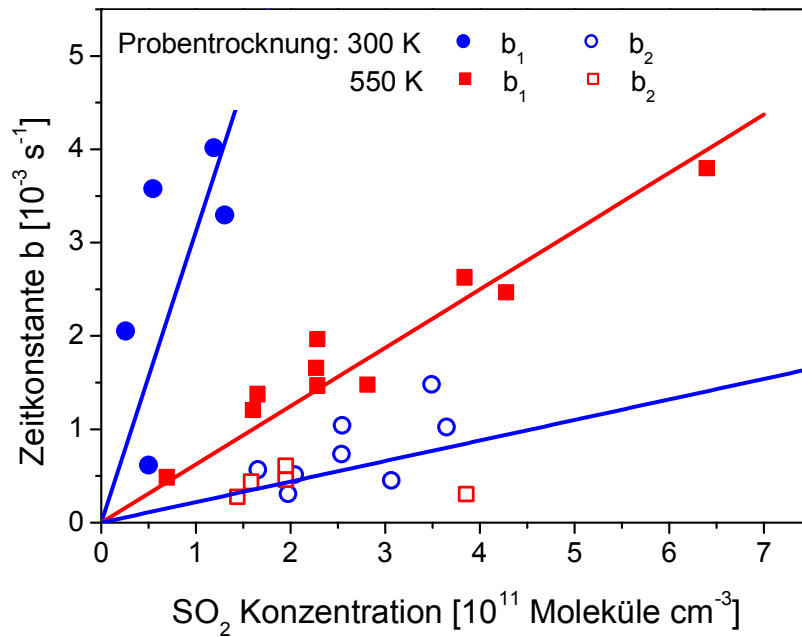


Abbildung 3.15: Ermittlung der Zeitkonstanten b_1 und b_2 aus den monoexponentiellen und biexponentiellen Anpassungen.

Für die Anzahl der adsorbierten SO_2 -Moleküle auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ergibt sich ein Grenzwert von $A_1 = (4,3 \pm 1,5) \cdot 10^{17}$ Moleküle für Fe_2O_3 -Proben die bei 298K getrocknet wurden und ein Grenzwert von $A_1 = (3,8 \pm 0,6) \cdot 10^{17}$ Moleküle für Fe_2O_3 -Proben die bei 550K getrocknet wurden. Wie aus der Abbildung 3.15 zu ersehen ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der SO_2 -Konzentration in der Gasphase und den ermittelten Zeitkonstanten b_1 aus der monoexponentiellen Anpassung. Durch eine lineare Regression kann aus der Steigung der Geraden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für beide unterschiedlich getrocknete Probenarten bestimmt werden. Die erhaltenen Ergebnisse für den monoexponentiellen Verlauf der SO_2 -Aufnahme aus Abbildung 3.15 sind in den folgenden Formeln dargestellt:

$$\{\text{SO}_2\}_{ads}(t) = (4,3 \pm 1,5) \cdot 10^{17} \cdot \left[1 - \exp\left(- (1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \cdot [\text{SO}_2] \cdot t\right) \right] \quad (3.2-2)$$

$$\{\text{SO}_2\}_{ads}(t) = (3,8 \pm 0,6) \cdot 10^{17} \cdot \left[1 - \exp\left(- (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \cdot [\text{SO}_2] \cdot t\right) \right] \quad (3.2-3)$$

Für die α -Fe₂O₃-Proben, die bei 298 K getrocknet wurden, ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k_1 = (1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ und für die α -Fe₂O₃-Proben, die bei 550 K getrocknet wurden ergibt sich ein Wert von $k_1 = (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Damit ist die ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Proben die bei T = 298 K getrocknet wurden etwas größer, als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Proben die bei T = 550 K getrocknet wurden. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Ergebnis der ermittelten initialen Aufnahmekoeffizienten überein (vgl. Kapitel 3.1.1).

Über eine Probenmasse von 200 mg lässt sich der zeitliche Verlauf der Aufnahme von SO₂-Molekülen auf die α -Fe₂O₃-Oberfläche nur durch folgende biexponentielle mathematische Funktion an die gemessenen Adsorptionsverläufe anpassen:

$$\{\text{SO}_2\}_{ads}(t) = A_1 \cdot [1 - \exp(-b_1 \cdot t)] + A_2 \cdot [1 - \exp(-b_2 \cdot t)] \quad (3.2-4)$$

Für die biexponentielle Anpassung wurden die Ergebnisse aus den Gleichungen 3.2-2 bzw. 3.2-3 für A₁ und b₁ verwendet, so dass nur die Variablen A₂ und b₂ frei an den experimentellen Verlauf angepasst werden konnten. Sowohl die erste Zeitkonstante b₁ als auch die zweite Zeitkonstante b₂ sind unabhängig von der Probenmasse aber nehmen, wie in Abbildung 3.15 zu sehen ist, mit zunehmender SO₂-Konzentration zu. Darüber hinaus ist die zweite Zeitkonstante b₂ unabhängig von der Probentrocknung. Eine lineare Regression der gezeigten Daten in Abbildung 3.15 führt zu einer zweiten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit einem Wert von $k_2 = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

In der biexponentiellen Gleichung (3.2-4) ergibt sich aus der Summe von A₁ und A₂ die Gesamtzahl an adsorbierten SO₂-Molekülen auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche bei $t = \infty$.

In der Abbildung 3.16 ist die Gesamtzahl an adsorbierbaren SO₂-Molekülen gegen die α -Fe₂O₃-Masse aufgetragen.

Aus dieser Auftragung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Gesamtanzahl der auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche adsorbierten SO₂-Moleküle und der α -Fe₂O₃-Probenmasse m(Fe₂O₃). Aus der Steigung der Geraden erhält man die Gesamtanzahl der SO₂-Moleküle die auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche pro Masseneinheit adsorbiert werden können zu

$N_{\text{ads,ges}} = (2,7 \pm 0,6) \cdot 10^{18}$ Moleküle/g. Dies zeigt, dass bei längeren Expositionsdauern eine Diffusion in den Probenkörper hinein stattfindet.

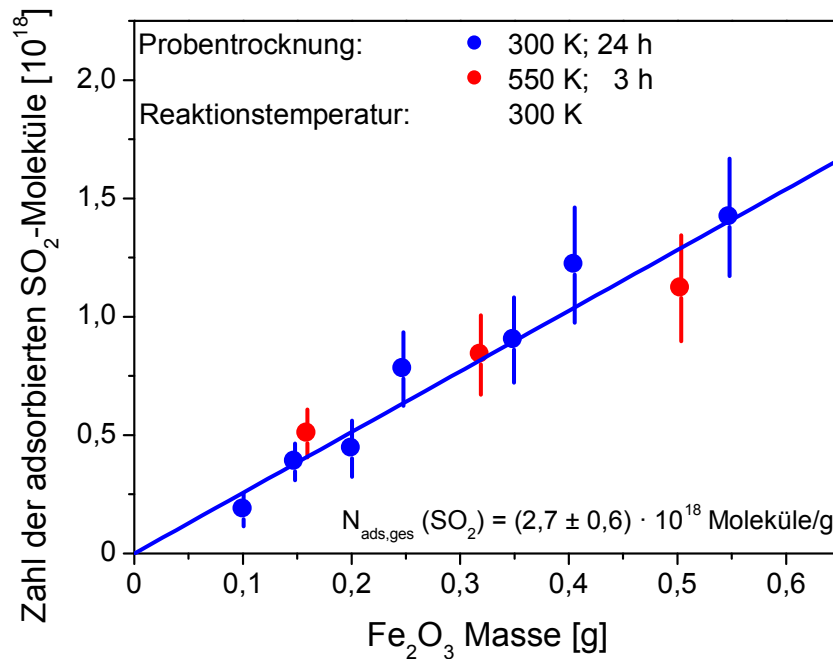


Abbildung 3.16: Bestimmung der maximalen Anzahl der SO₂-Moleküle, die auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche adsorbiert werden können, in Abhängigkeit von der α -Fe₂O₃-Probenmasse.

Daraus resultiert, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 die Adsorption der SO₂-Moleküle an der α -Fe₂O₃-Oberfläche beschreibt. Diese wird im Folgenden als k_{ads} bezeichnet. Die zweite Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 beschreibt die Diffusion der SO₂-Moleküle in den Probenkörper und wird im Folgenden als k_{dif} bezeichnet.

Weiterhin ist kein signifikanter Unterschied der Anzahl an adsorbierten SO₂-Molekülen auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche zwischen den Proben, die bei 298 K getrocknet wurden und den Proben die bei 550 K getrocknet wurden festzustellen.

Um die Ausbeute an desorbierten SO₂-Molekülen zu bestimmen, ist in der Abbildung 3.17 die Anzahl der adsorbierten SO₂-Moleküle auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche gegen die Anzahl der SO₂-Moleküle die in die Gasphase zurück desorbieren aufgetragen.

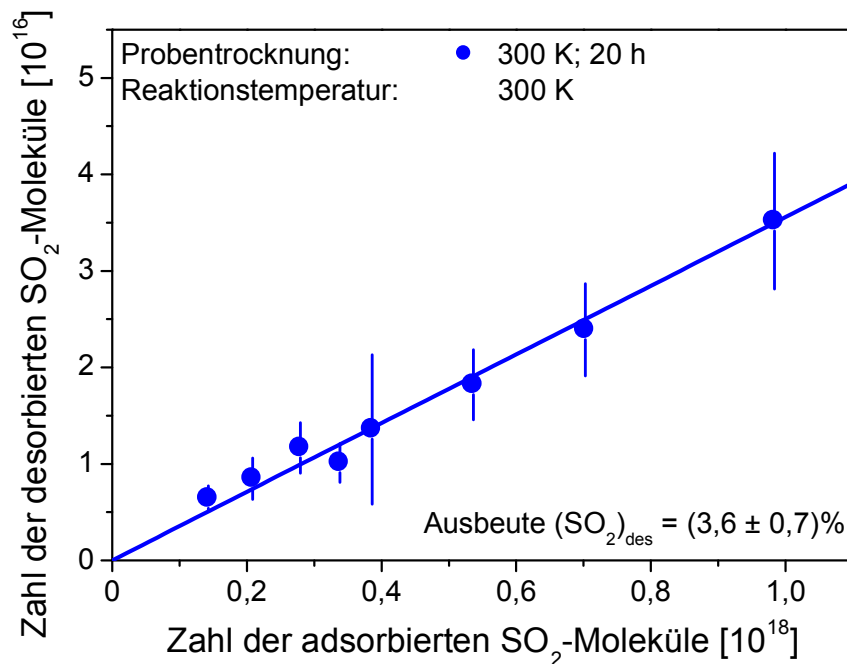


Abbildung 3.17: Auftragung der adsorbierten SO₂-Moleküle gegen die von der α-Fe₂O₃-Oberfläche desorbierten SO₂-Molekülen. Aus der linearen Regression kann die Ausbeute an desorbierten SO₂-Molekülen bestimmt werden.

Wie aus der Abbildung 3.17 zu ersehen ist, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der auf der α-Fe₂O₃-Oberfläche adsorbierten SO₂-Molekülen und der Anzahl der in die Gasphase zurück desorbierenden SO₂-Molekülen. Die Ausbeute an desorbierenden SO₂-Molekülen wurde durch lineare Regression ermittelt und beträgt $(3,6 \pm 0,7)\%$. Weiterhin ist die Ausbeute an desorbierten SO₂-Molekülen unabhängig von der Expositionsdauer der α-Fe₂O₃-Proben gegenüber den SO₂-Molekülen in der Gasphase und ebenfalls unabhängig von der α-Fe₂O₃-Probenmasse. Bei den α-Fe₂O₃-Proben, die bei 550 K getrocknet wurden, ist die Anzahl an desorbierten SO₂-Molekülen nicht signifikant höher als bei den Proben, die bei 298 K getrocknet wurden.

Diese relativ geringe Ausbeute an desorbierten SO₂-Molekülen lässt, mit Übereinstimmung mit Goodman et al. (2001a) und Adams et al. (2005), auf einen irreversiblen Prozess der Aufnahme von SO₂-Molekülen auf die α-Fe₂O₃-Oberfläche, schließen.

Aus diesen Ergebnissen resultiert weiter, dass die Gesamtzahl der auf der α-Fe₂O₃-Oberfläche adsorbierten SO₂-Moleküle gegeben durch $N_{\text{ads,ges}} = (2,7 \pm 0,6) \cdot 10^{18}$

Moleküle/g, der Anzahl der freien reaktiven Oberflächenplätze vor Reaktionsbeginn $\{S(Fe_2O_3)\}_0$ entspricht.

Um die Oberflächenkonzentration der reaktiven freien Oberflächenplätze auf der α - Fe_2O_3 -Oberfläche zu bestimmen, muss die effektive Oberfläche A_{eff} der α - Fe_2O_3 -Proben bekannt sein. Bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Gasen mit porösen Oberflächen ergibt sich das Problem, dass die Größe der effektiven Oberfläche nicht ohne weiteres zu bestimmen ist, weil die Gase durch die Poren des Feststoffes in tiefere Schichten eindringen können. Die kleinste denkbare Probenoberfläche ist die geometrische Oberfläche des Probenträgers. Die Probenträgeroberfläche von $A_p = 18,9 \text{ cm}^2$ ist mit 170 mg α - Fe_2O_3 komplett mit einer Schütttschicht bedeckt. Daraus resultiert für die geometrische Oberfläche des Probenträgers eine effektive Oberfläche von $A_{eff} = 111 \text{ cm}^2/\text{g}$. Multipliziert man die effektive Oberfläche mit der Anzahl der freien reaktiven Oberflächenplätze vor Reaktionsbeginn $\{S(Fe_2O_3)\}_0$ so erhält man eine Oberflächenkonzentration von $\{S(Fe_2O_3)\}_0 = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle/cm}^2$ bzw. $4,5 \cdot 10^{17} \text{ Moleküle}$ für die erste Schütttschicht auf dem gesamten Probenträger. Die auf Basis der geometrischen Oberfläche des Probenträgers berechneten Oberflächenkonzentrationen stellen somit einen oberen Grenzwert dar und stimmen sehr gut mit dem Wert aus der monoexponentiellen Anpassung von $A_1 = (4,3 \pm 1,5) \cdot 10^{17} \text{ Moleküle}$ überein.

Die äußere Probenoberfläche kann schon durch ihre Rauheit bereits größer sein, als die geometrische Oberfläche. Ist ein Stoff auch noch porös, so muss man weiterhin die innere Oberfläche dieses Stoffes mit berücksichtigen. Für die innere Oberfläche wird dabei gewöhnlich die BET-Oberfläche eingesetzt. Die Oberflächenkonzentrationen, die mit der BET-Oberfläche berechnet werden, stellen einen unteren Grenzwert dar. Die BET-Oberfläche von α - Fe_2O_3 wurde zu $20000 \text{ cm}^2/\text{g}$ bestimmt (Merk 2001).

Betrachtet man die α - Fe_2O_3 -Partikel als Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von $100 \mu\text{m}$, so erhält man über die Schüttdichte ($0,9 \text{ g/cm}^3$) die Anzahl der Partikel pro Masseneinheit ($2,12 \cdot 10^6 \text{ Partikel/g}$). Multipliziert man die Anzahl der α - Fe_2O_3 -Partikel mit der Oberfläche eines kugelförmigen Partikels ($3,14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$) so ergibt sich die äußere effektive Oberfläche zu $A_{Kugel} = 667 \text{ cm}^2/\text{g}$.

In der folgenden Tabelle sind die effektiven Oberflächen und die daraus resultierenden Oberflächenkonzentrationen der freien reaktiven Plätze auf der α - Fe_2O_3 -Oberfläche $\{S(Fe_2O_3)\}_0$ dargestellt.

Tabelle 3.3: Effektive Oberflächen und daraus resultierende Oberflächenkonzentrationen der freien reaktiven Oberflächenplätze $\{S(Fe_2O_3)\}_0$

	A_{eff} [cm ² g ⁻¹]	$\{S(Fe_2O_3)\}_0$ [Moleküle cm ⁻²]
A_P	111	$2,4 \cdot 10^{16}$
A_{Kugel}	667	$4,0 \cdot 10^{15}$
A_{BET}	20000	$1,4 \cdot 10^{14}$

Eine monomolekulare Bedeckung von SO₂ liegt bei einer Oberflächenbelegung von $7 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² vor. Dem liegt ein Stoßquerschnitt von $\sigma(\text{SO}_2) = 0,58 \text{ nm}^2$ (Atkins 1996) zu Grunde. Vergleicht man die Konzentration an freien reaktiven Oberflächenplätzen der äußeren Oberfläche der kugelförmigen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel mit $\{S(Fe_2O_3)\}_0 = 4,0 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm² so ist dieser Wert etwa sechsmal höher als der Wert für die monomolekulare Bedeckung. Bedenkt man aber, dass es sich bei den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln um unförmige Gebilde mit einer groben Oberflächenstruktur handelt, so ist die tatsächliche Oberfläche dieser Partikel größer, so dass die resultierende effektive Oberfläche ausreicht, um die Anzahl an SO₂-Molekülen zu adsorbieren.

Für die Oberflächenkonzentration bezogen auf die BET-Oberfläche erhält man einen Wert von $1,4 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Dieser Wert stimmt gut mit dem gemessenen Wert von Usher (2002) mit $2 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² und dem gemessenen Wert von Zhang (2006) von $1,1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² überein.

3.2.2 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion von SO₂ mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Um den Einfluss der Oberflächentemperatur der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben auf den zeitlichen Verlauf der Adsorption der SO₂-Moleküle auf die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zu untersuchen, wurde der zeitliche Verlauf der Adsorption in einem Temperaturbereich von $T = 200 - 550 \text{ K}$ gemessen. Die Reaktionen wurden bei konstanten SO₂-Gasphasenkonzentrationen von $[\text{SO}_2] = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³ durchgeführt. Zur Durchführung der Reaktionen wurden die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben wie im Kapitel 2.4 beschrieben vorbereitet. Für die Reaktionen unterhalb der Zimmertemperatur ($T < 298 \text{ K}$) wurden die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben

20 Stunden bei Zimmertemperatur unter Vakuum getrocknet und die Reaktion nach der Abkühlung der Probe auf die entsprechende Reaktionstemperatur durchgeführt. Für die Reaktionen oberhalb der Zimmertemperatur ($T > 298 \text{ K}$) wurden die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben drei Stunden bei 550 K getrocknet und die Reaktion nach Einstellung der entsprechenden Reaktionstemperatur durchgeführt. Da die verwendeten Probenträger der entsprechenden Probenhalter unterschiedliche geometrische Oberflächen besitzen und die Reaktionen bei gleicher Höhe der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schütttschicht durchgeführt wurden, wurden die Reaktionen mit unterschiedlichen Probenmassen durchgeführt. Um den zeitlichen Verlauf der Adsorption der SO_2 -Moleküle auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche unter Verwendung von verschiedenen Probenmassen nun vergleichen zu können, wurde die Anzahl der auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche adsorbierten SO_2 -Moleküle und die Reaktionszeit durch die verwendete $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Masse dividiert und so auf die Probenmasse normierte Größen erhalten. In der Abbildung 3.18 sind die zeitlichen Verläufe bei verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt.

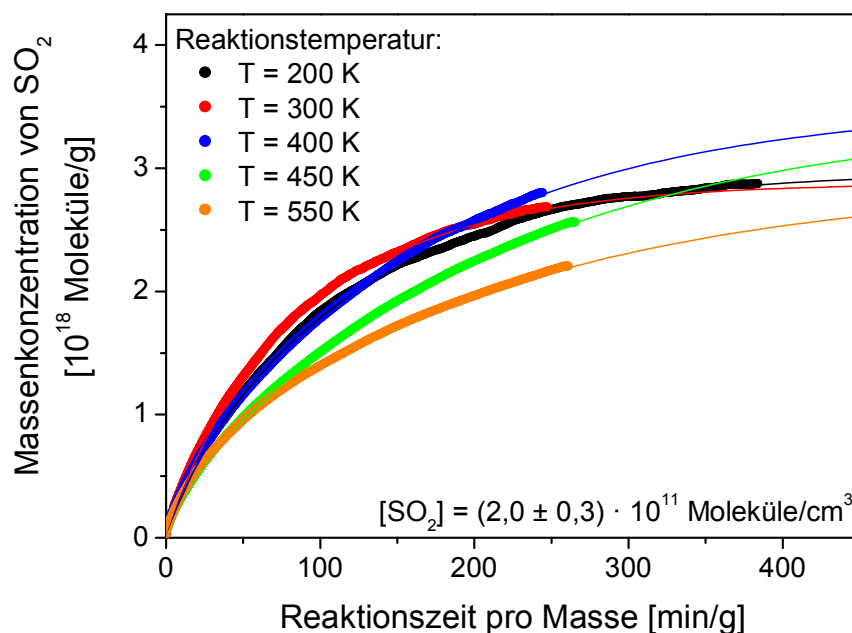


Abbildung 3.18: Zeitlicher Verlauf der Adsorption in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Vergleicht man die zeitlichen Verläufe der gemessenen Adsorption der SO_2 -Moleküle auf die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen, so ist im gemessenen Temperaturbereich kein signifikanter Unterschied der Verläufe zu erkennen.

Um den Einfluss der Oberflächentemperatur auf die maximale Gesamtanzahl der adsorbierten SO_2 -Moleküle auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche genauer zu untersuchen, wurde in der Abbildung 3.19 die Anzahl der adsorbierten SO_2 -Moleküle gegen die Oberflächentemperatur aufgetragen. Dabei wurde die Anzahl der adsorbierten SO_2 -Moleküle aus der biexponentiellen Anpassung aus Gleichung 3.2-4 aus der Summe von A_1 und A_2 ermittelt.

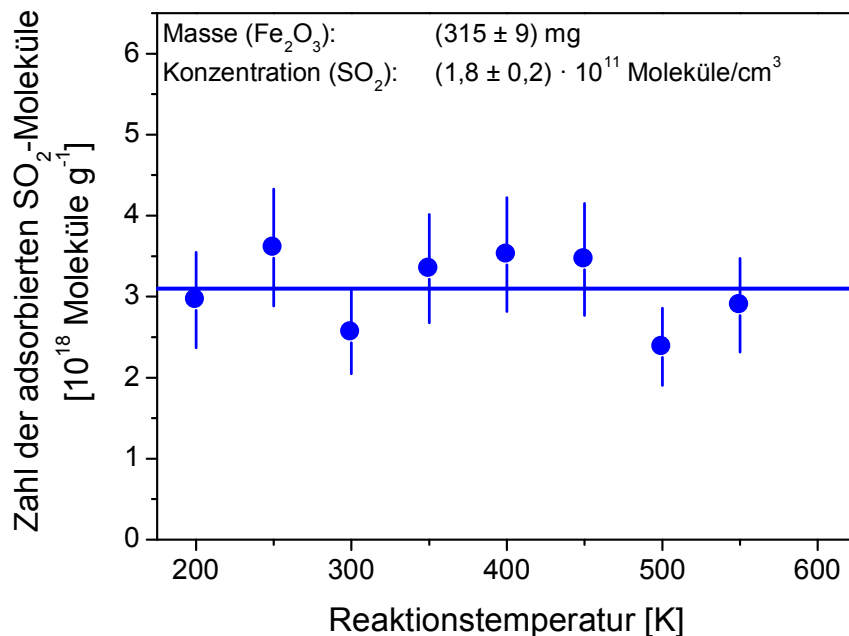


Abbildung 3.19: Anzahl der adsorbierten SO_2 -Moleküle in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Die Anzahl der auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche adsorbierten SO_2 -Moleküle ist von der Reaktionstemperatur unabhängig und beträgt im Mittel $N_{\text{ads}}(\text{SO}_2) = (3,1 \pm 0,6) \cdot 10^{18}$ Moleküle/g.

Um den Einfluss der Oberflächentemperatur der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben auf die Ausbeute der desorbierten SO_2 -Moleküle zu untersuchen, wurde in der Abbildung 3.20 die Desorptionsausbeute gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen.

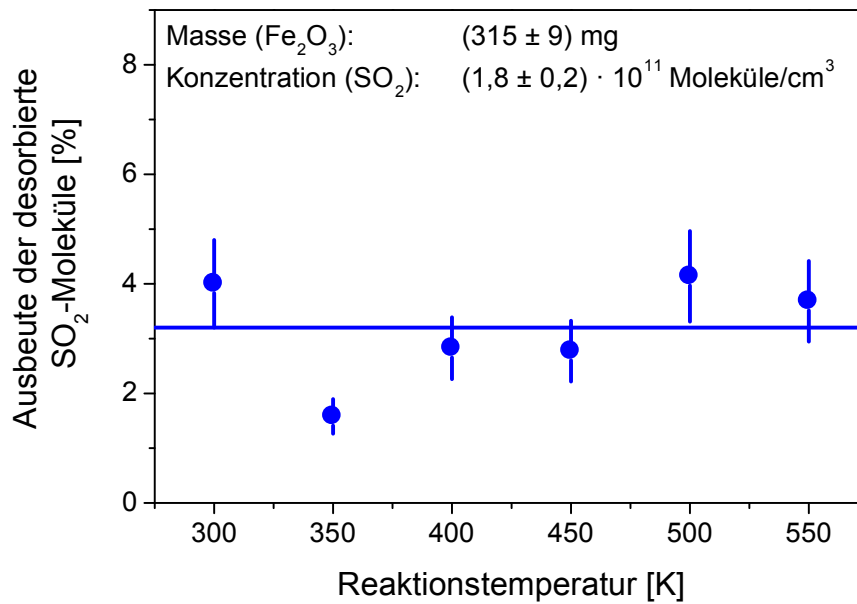


Abbildung 3.20: Ausbeute der desorbierten SO_2 -Moleküle von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Aus der Abbildung 3.20 ist zu entnehmen, dass die Oberflächentemperatur der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute der desorbierten SO_2 -Moleküle hat.

Um den zeitlichen Verlauf der Adsorption der SO_2 -Moleküle auf die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur genauer zu untersuchen, wurden in der Abbildung 3.21 die ermittelten Adsorptions- und Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten aus der biexponentiellen Anpassung aus Gleichung 3.2-4 gegen die Oberflächentemperatur aufgetragen.

Aus der Abbildung 3.21 ist zu entnehmen, dass sowohl die Adsorptions- als auch die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante von der Oberflächentemperatur der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben unabhängig sind.

Da die Adsorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur unabhängig ist, ist die gemessene Temperaturunabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten ein weiterer Beweis dafür, dass es sich bei der Wechselwirkung der SO_2 -Moleküle in der Gasphase mit der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche um die Adsorption der SO_2 -Moleküle auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche handelt.

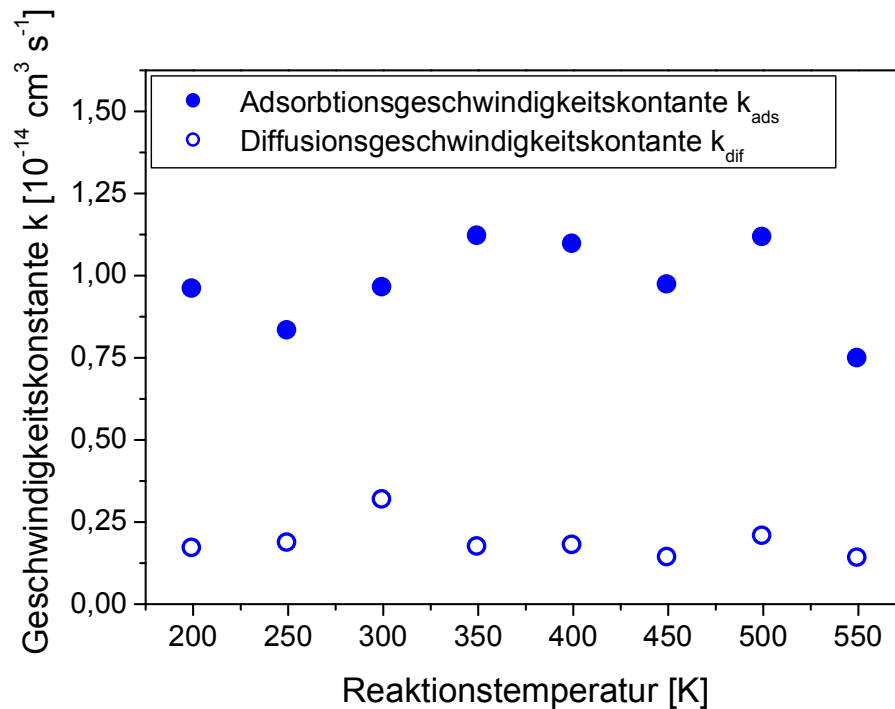


Abbildung 3.21: Adsorptions- und Diffusionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Die Diffusion der SO_2 -Moleküle in tiefere Schichten der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe ist ein temperaturabhängiger Prozess auf der inneren Probenoberfläche. Da die Diffusionsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist, erwartet man eine Temperaturabhängigkeit der gemessenen Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten.

In dem verwendeten Versuchsaufbau wird der Verlust an SO_2 -Molekülen in der Gasphase gemessen und aus diesem auf die Prozesse auf der Probenoberfläche geschlossen. Die Oberflächentemperatur der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe hat dabei keinen Einfluss auf die Temperatur der SO_2 -Moleküle in der Gasphase (vgl. Kapitel 2.5.6). Erst wenn die SO_2 -Moleküle von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche adsorbiert werden oder die SO_2 -Moleküle in eine Pore der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gelangen, nehmen die SO_2 -Moleküle die Temperatur der Probenoberfläche an. Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit im Inneren der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe von der Oberflächentemperatur kann aber mit diesem Versuchsaufbau nicht gemessen werden. Der Verlust der SO_2 -Moleküle in der Gasphase scheint aber durch die Porendiffusion langsamer zu sein, als der Verlust der SO_2 -Moleküle die durch die Adsorption an der äußeren Probenoberfläche aus der Gasphase verschwinden.

3.3 Produktstudien

Die Untersuchung der Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen hat gezeigt, dass die Wechselwirkung der SO_2 -Moleküle in der Gasphase mit der zu untersuchenden Probenoberfläche durch zwei verschiedene, konzentriert ablaufende irreversible Prozesse bestimmt wird und die Adsorption der SO_2 -Moleküle durch den Verbrauch an freien reaktiven Oberflächenplätzen limitiert ist (vgl. Kapitel 3.2).

Um weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus der Aufnahme von SO_2 auf der Probenoberfläche zu erhalten, wurde im folgenden Kapitel untersucht, ob während der Reaktion der SO_2 -Moleküle mit der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche Reaktionsprodukte in der Gasphase (z.B. H_2O , SO_x) und auf der Probenoberfläche (z.B. SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) entstehen.

Um die Bildung von Reaktionsprodukten in der Gasphase zu beobachten, wurden die Massenspektrometersignale möglicher Reaktionsprodukte während der Reaktion verfolgt. Um mögliche Oberflächenprodukte zu identifizieren wurden die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben nach der Reaktion mit Wasser versetzt und das Wasser mit Hilfe eines Ionenchromatographen analysiert. Um die Bildung der Reaktionsprodukte auf der Probenoberfläche in situ zu beobachten, wurden zusätzlich DRIFTS-spektroskopische Analysen der Reaktion durchgeführt.

3.3.1 Produkte in der Gasphase

Um die Bildung von Reaktionsprodukten in der Gasphase von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu untersuchen, wurden von den möglichen Reaktionsprodukten die Massenspektrometersignale der sich bildenden Fragmente während der Reaktion am Massenspektrometer verfolgt. Als einziges Reaktionsprodukt in der Gasphase wurde Wasser beobachtet. Die Abbildung 3.22 zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf der Bildung von Wasser während der Reaktion von SO_2 mit der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche.

Für die gezeigte Messung wurden 100,8 mg Eisenoxid auf den Probenträger aufgebracht. Bei einem stationären SO_2 -Fluss von $F_{\text{in}} = 1,65 \cdot 10^{15}$ Moleküle/s wurde der Stempel bei $t = 0$ min hochgezogen, so dass sich der Probenhalter öffnete und die Reaktion der SO_2 -Moleküle mit der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gestartet wurde. Der H_2O -Fluss steigt zu Beginn der Reaktion schnell an. Mit zunehmender Oberflächensättigung nimmt der H_2O -Fluss immer weiter ab, bis dieser auch wieder den Wert vor der Reaktion erreicht.

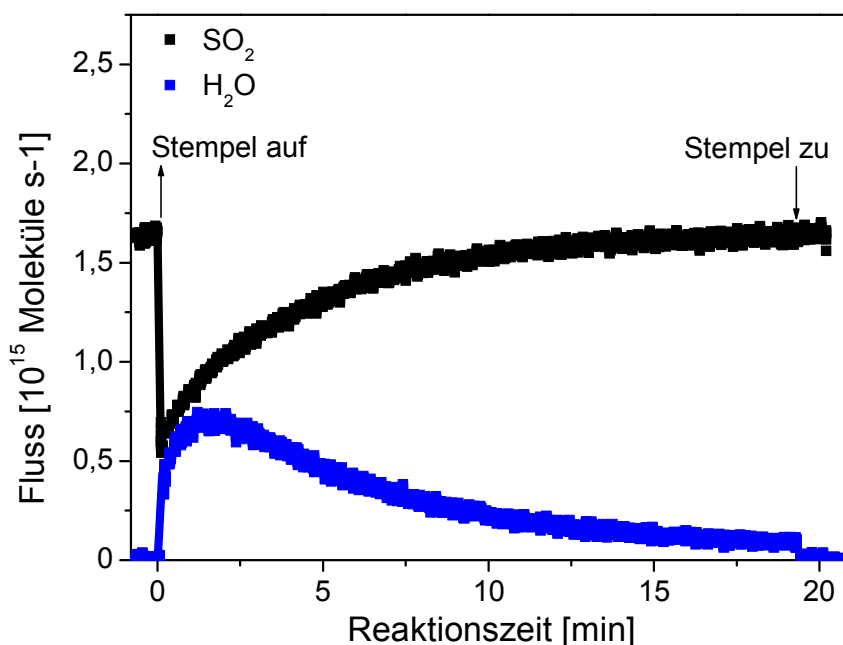


Abbildung 3.22: Zeitlicher Verlauf der Wasserbildung bei der Aufnahme von SO_2 auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die Probenmasse von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beträgt $m = 100,8$ mg und die SO_2 -Konzentration $[\text{SO}_2] = 2,6 \cdot 10^{11}$ Moleküle/ cm^3 .

Um die Ausbeute an Wasser in der Gasphase zu bestimmen, wurde in Abbildung 3.23 die Anzahl der H_2O -Moleküle, die während der Reaktion freigesetzt werden, gegen die Anzahl der SO_2 -Moleküle, die auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche adsorbiert wurden, aufgetragen.

Die Auftragung der Anzahl der H_2O -Moleküle gegen die Anzahl der adsorbierten SO_2 -Moleküle ergibt einen linearen Zusammenhang. Aus der Steigung der Geraden kann die Ausbeute an freigesetztem Wasser bestimmt werden. Für die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben die 20 Stunden bei Zimmertemperatur ($T = 298$ K) getrocknet wurden ergibt sich eine Ausbeute von Wasser in der Gasphase von $95 \pm 5\%$. Bei den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben die drei Stunden bei 550 K unter Vakuum getrocknet wurden, ist die Wasser Ausbeute viel geringer und beträgt $26 \pm 3\%$.

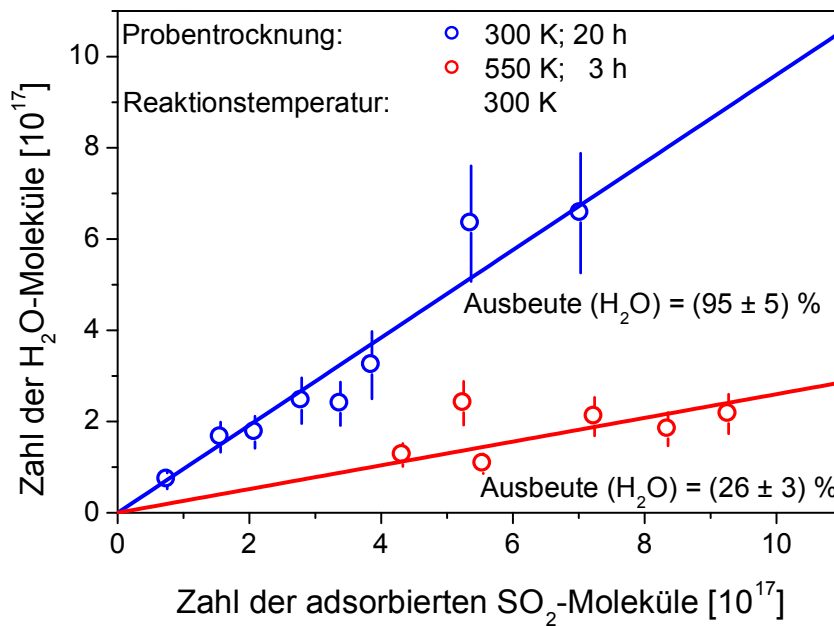


Abbildung 3.23: Ausbeute an Wasser während der Reaktion

Bei den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben die 20 Stunden bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) getrocknet wurden zeigt die H_2O -Ausbeute von nahezu 100%, dass pro adsorbiertes SO_2 -Molekül auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ein H_2O -Molekül in die Gasphase freigesetzt wird. Daraus lässt sich schließen, dass die reaktiven freien Oberflächenplätze mit H_2O -Molekülen belegt sind und eine Substitution der Wassermoleküle mit den SO_2 -Molekülen stattfindet. Durch den Trocknungsvorgang bei höheren Temperaturen wurde das Wasser von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche entfernt (vgl. Kapitel 2.5.2), so dass nur noch ein geringerer Teil der reaktiven freien Oberflächenplätzen mit Wasser belegt ist, der bei der Reaktion durch die SO_2 -Moleküle substituiert wird.

3.3.2 Produkte auf der Probenoberfläche

Nach den Aufnahmeexperimenten unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen und Prüfung auf Desorption wurden die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben aus dem Probenhalter ausgebaut und für die Analyse im Ionenchromatographen wie in Kapitel 2.3 beschrieben vorbereitet.

Durch die Durchführung der ionenchromatographischen Analysen wurde die absolute Anzahl der gebildeten Sulfat-Ionen bestimmt. In der Abbildung 3.24 ist die entsprechende nachgewiesene Anzahl an Sulfat-Molekülen gegen die Anzahl an adsorbierten SO_2 -Molekülen aufgetragen.

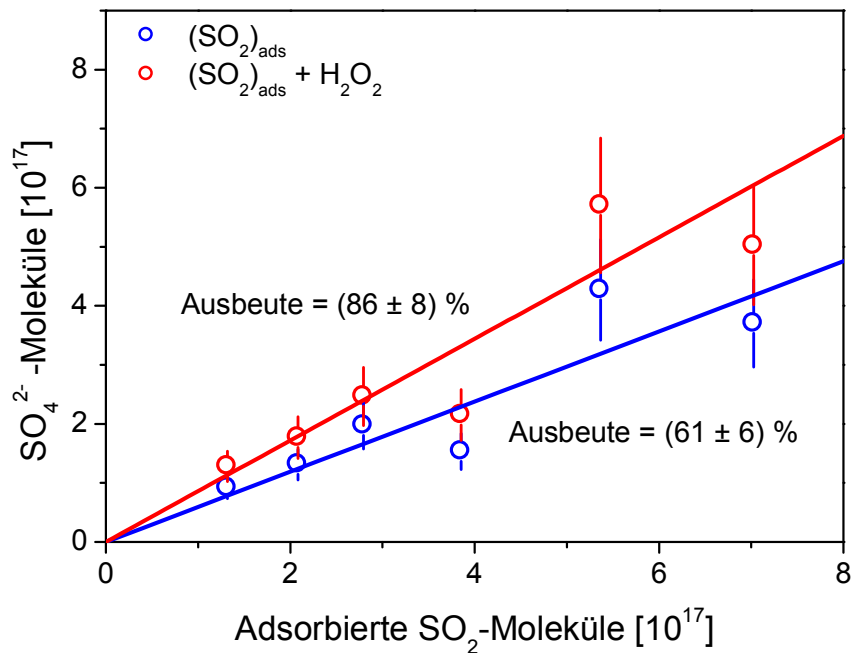


Abbildung 3.24: Ausbeute an Sulfat als Nachweis der adsorbierten SO_2 -Moleküle

Aus der Abbildung 3.24 ist zu entnehmen, dass die Anzahl an nachgewiesenen Sulfat-Ionen proportional mit der Anzahl an adsorbierten SO_2 -Molekülen auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ansteigt. Bei den Proben die nur mit Wasser vorbereitet wurden, werden 61% der adsorbierten SO_2 -Moleküle als Sulfat-Ionen in der Lösung nachgewiesen. Bei den Proben, die zusätzlich mit H_2O_2 versetzt wurden, erhöht sich die Anzahl der adsorbierten SO_2 -Moleküle die als Sulfat-Ionen in Lösung nachgewiesen werden auf 86%. Damit werden 25% der adsorbierten SO_2 -Moleküle erst durch die Zugabe von H_2O_2 zu Sulfat-Ionen oxidiert. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Sulfat-Ionen nicht als primäres Reaktionsprodukt auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gebildet werden. Eher könnten stark adsorbierte SO_2 -Moleküle oder SO_3^{2-} -Ionen die primären Produkte darstellen, welche durch die Probenvorbereitung für die ionenchromatographische Analyse zu Sulfat-Ionen weiter reagieren.

Sulfit-Ionen und gelöstes SO_2 sind in wässrigen Lösungen nicht stabil, insbesondere wenn Eisen anwesend ist (Finlayson-Pitts et al. 1986).

Um zu klären, inwieweit die Sulfit- und Sulfat-Ionen auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche während der Reaktion mit den SO_2 -Molekülen oder erst beim Lösen in Wasser entstehen, wurde die Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben wie in Kapitel 2.4 beschrieben vorbereitet und die Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in einem Temperaturbereich von 300 - 650 K durchgeführt. Da das DRIFTS-Spektrum der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche temperaturabhängig ist, wurde für jede entsprechende Reaktionstemperatur vor der Reaktion das entsprechende Referenzspektrum aufgenommen. Die Abbildung 3.25 zeigt den zeitlichen Verlauf der Produktbildung auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche während der Reaktion mit SO_2 bei einer Reaktionstemperatur von 650 K.

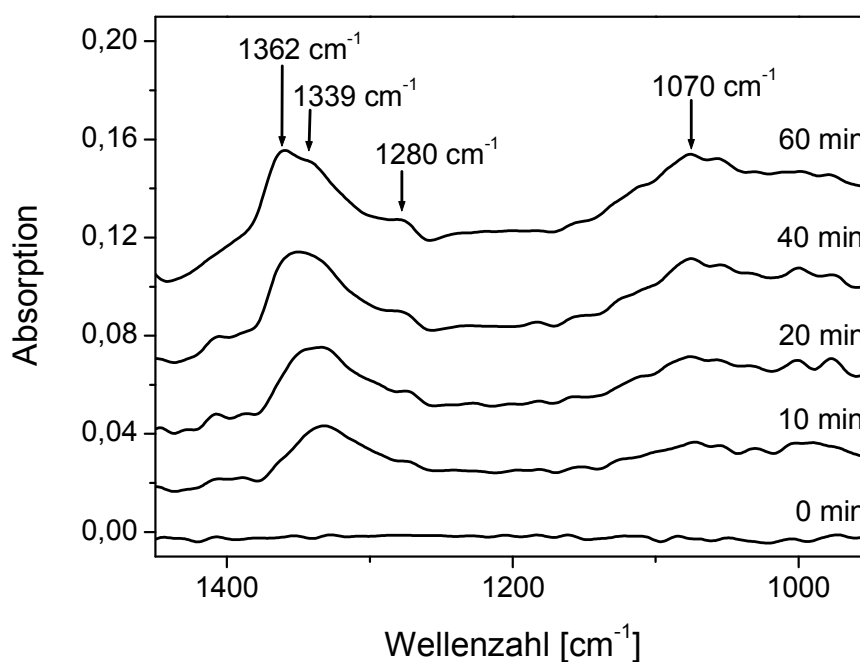


Abbildung 3.25: Die DRIFTS-Spektren zeigen den zeitlichen Verlauf der Produktbildung auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche während der Reaktion mit SO_2 bei einer Reaktionstemperatur von 650 K. Die Absorptionsspektren wurden nach dem Abschalten des SO_2 -Flusses und 10 min Abpumpen aufgenommen. Als Referenzspektrum wurde ein DRIFTS-Spektrum von der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe vor der Reaktion bei 650 K aufgenommen.

Nach der entsprechenden Reaktionszeit von 10, 20 40 und 60 Minuten wurde die Zufuhr von SO_2 in die Reaktionszelle gestoppt, die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Probe 10 Minuten abgepumpt und anschließend ein DRIFTS-Spektrum aufgenommen. Im Verlauf der Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 650 K bilden sich Adsorptionsbanden bei 1362, 1339, 1280, und 1070 cm^{-1} . Bei Reaktionszeiten über 60 min ist keine signifikante Zunahme der Absorptionsbanden mehr zu beobachten.

Die Absorptionsbande bei 1070 cm^{-1} wird bei stark adsorbierten SO_2 -Molekülen beobachtet und deutet auf die Bildung von Sulfit auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche hin (Datta et al. 1985, Goodman et al. 2001a, Zhang et al. 2006). Die resultierenden Absorptionsbanden bei 1362, 1339 und 1280 cm^{-1} nach dem Abpumpen können mit guter Übereinstimmung mit Yamaguchi et al. (1986) kovalent gebundenen Sulfat-Molekülen auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zugeordnet werden. Die weiteren charakteristischen S–O Vibrations-schwingungen für Sulfit unter 1100 cm^{-1} sind auf Grund der starken Absorption bzw. der geringen Reflexion der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche in diesen Wellenlängenbereich nicht intensiv ausgeprägt. Die dadurch resultierende geringe Intensität der Absorptionsbanden erlaubt keine detaillierten Aussagen über den Wellenzahlbereich unter 1100 cm^{-1} .

In der Abbildung 3.26 ist die Temperaturabhängigkeit der Produktbildung auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche dargestellt.

Während der kontinuierlichen Zufuhr von SO_2 in die Reaktionszelle (Abbildung 3.26a) bilden sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich intensive Banden bei 1362, 1339 cm^{-1} . Bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 550 K entwickelt sich eine kleine Bande bei 1280 cm^{-1} und eine breite Bande bei 1070 cm^{-1} . Nach dem Abschalten der SO_2 -Zufuhr und 10 Minuten langem Abpumpen nehmen die Banden bei 1362, 1339 und 1070 cm^{-1} deutlich an Intensität ab (Abbildung 3.26b) und bleiben nur bei Reaktionstemperaturen von oberhalb 550 K deutlich zu erkennen.

Die intensiven Absorptionsbanden bei 1370 und 1346 cm^{-1} während der kontinuierlichen Zufuhr von SO_2 in die Reaktionszelle, können adsorbierten SO_2 -Molekülen auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zugeordnet werden (Usher et al. 2002, Ullerstam et al. 2002). Während der Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wird die Bildung von Sulfat auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 550 K beobachtet. Dieses Ergebnis bedeutet, dass bei der Untersuchung der Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in der Knudsen-Zelle bei Zimmertemperatur ($T = 298\text{ K}$) kein Sulfat auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche während der Reaktion gebildet wird.

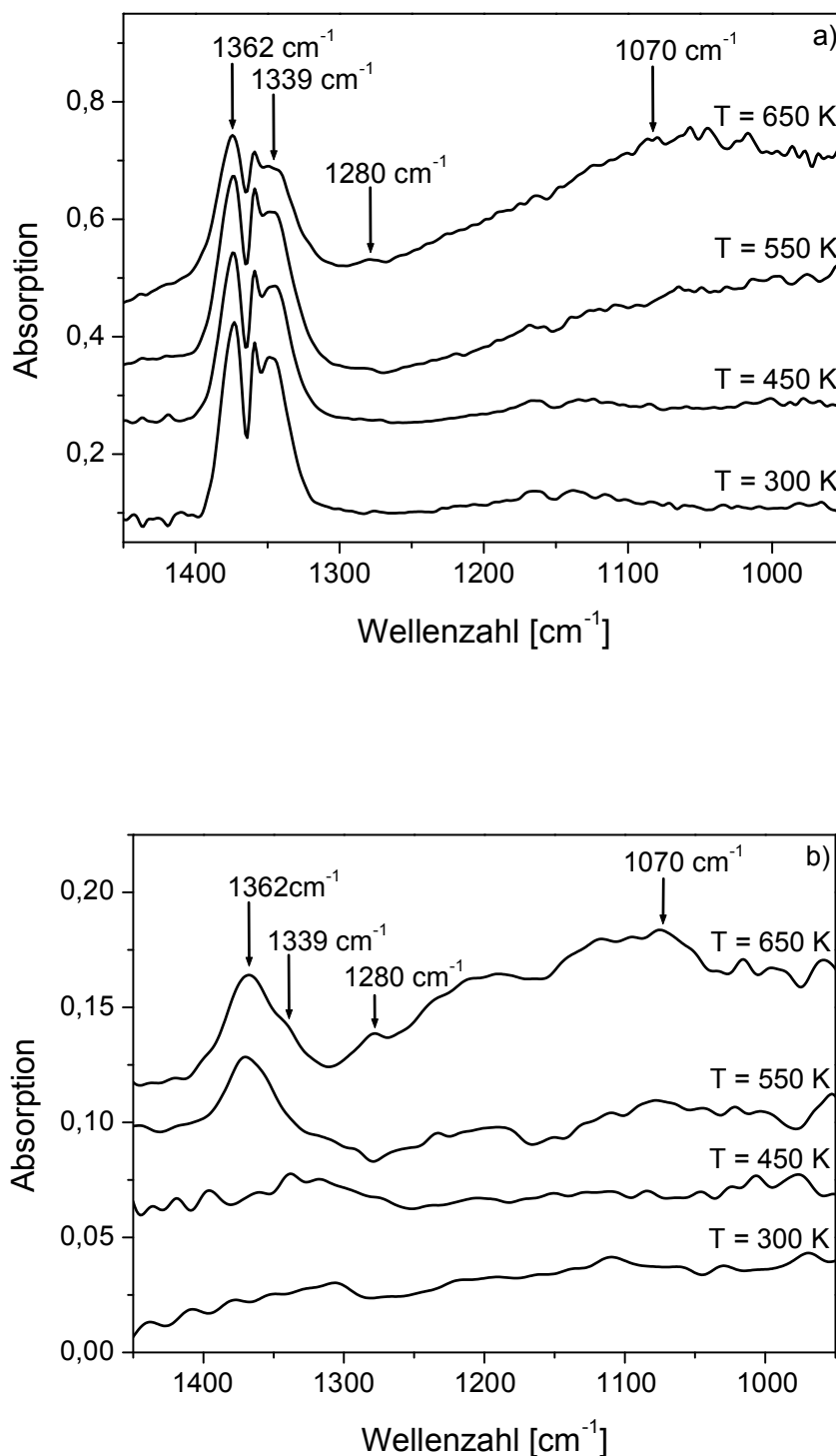


Abbildung 3.26: DRIFTS-Spektrum der Temperaturabhängigkeit der Adsorption von SO₂ auf α -Fe₂O₃. In der Abbildung a) sind die Adsorptionsspektren nach einer Reaktionszeit von 90 min unter kontinuierliche Zufuhr von SO₂ in die Reaktionszelle aufgetragen. In Abbildung b) sind die Absorptionsspektren nach dem Abschalten des SO₂-Flusses und 10 min Abpumpen dargestellt.

Während der Reaktion von SO_2 mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bildet sich nur stark adsorbiertes SO_2 und Sulfit auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche. Erst wenn die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben zur Analyse im Ionenchromatographen in Wasser gelöst werden, werden die adsorbierten SO_2 -Moleküle zu Sulfat oxidiert.

Dieses Ergebnis stimmt gut mit vorangegangenen Untersuchungsergebnissen überein, wo bei Zimmertemperatur, in Abwesenheit von Oxidationsreagenzien wie O_2 , O_3 und NO_2 , Sulfit als Hauptreaktionsprodukt bei der Reaktion von SO_2 mit Mineraloxiden identifiziert wurde (Datta et al. 1985, Karge et al. 1984, Goodman et al. 2001a, Usher et al. 2002, Ullerstam et al. 2002, Baltrusaitis et al. 2007, Fu et al. 2007). Um Sulfit zu Sulfat umzuwandeln, bedarf es eines Oxidationsmittels (Goodman et al. 2001a, Ullerstam et al. 2002, 2003, Zhang et al. 2006, Baltrusaitis et al. 2007, Fu et al. 2007) oder höheren Reaktionstemperaturen.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktion von SO_2 mit mineralischen Oberflächen wurden DRIFTS-Spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von SO_2 mit Saharastaub bei Zimmertemperatur ($T = 298\text{ K}$) wie in Kapitel 2.4 beschrieben durchgeführt.

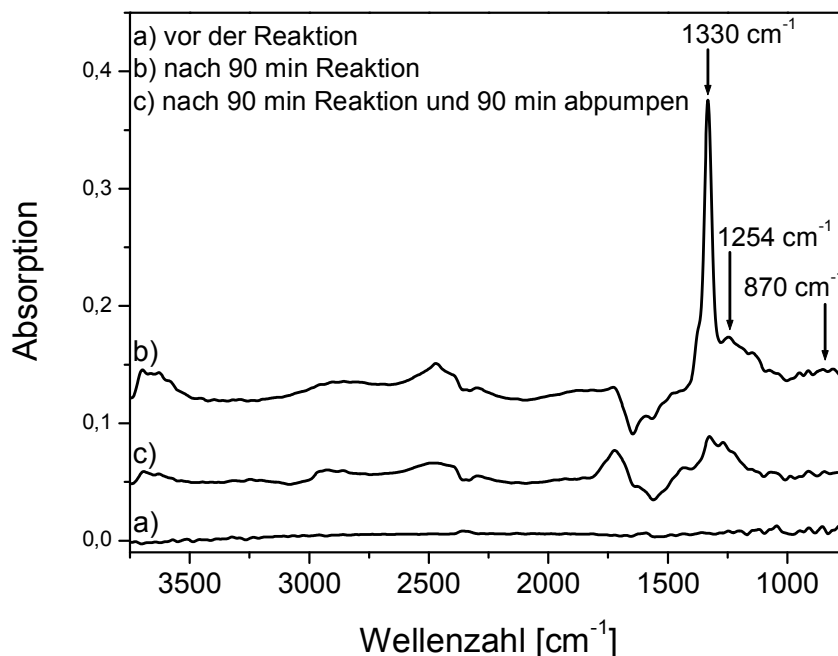


Abbildung 3.27: DRIFTS-Spektrum der Reaktion von SO_2 mit Saharastaub bei 300 K.

Die Abbildung 3.27 zeigt eine exemplarische Messung der Absorptionsspektren der Reaktion von SO₂ mit Saharastaub.

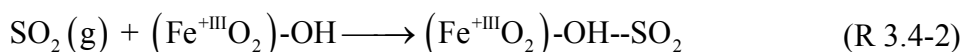
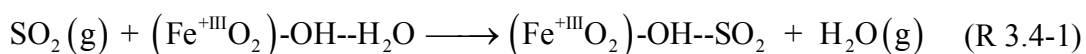
Während der kontinuierlichen SO₂ Zufuhr in die Reaktionszelle bilden sich eine intensive Bande bei 1330 und schwächere Banden bei 1254 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹ und 870 cm⁻¹. Nach dem Abstellen der SO₂ Zufuhr und 90 Minuten Abpumpen bleiben die Banden bei 1330, 1254 und 870 cm⁻¹ erhalten.

Die Absorptionsbanden bei 1330 und 1254 cm⁻¹ sind im Vakuum nicht stabil und liegen nahe bei denen, die von gasförmigen SO₂ beobachtet werden (Nist Chemistry Webbook 2008). Deshalb werden sie mit Übereinstimmung mit Usher et al. (2002) und Ullerstam et al. (2002) als physisorbierte SO₂-Moleküle auf der Saharastaub-Oberfläche interpretiert. Die Banden bei 1330 und 1254 cm⁻¹, die nach 90 Minuten Abpumpen bestehen bleiben, werden in Übereinstimmung mit Datta et al. (1985) als stark adsorbierte SO₂-Molekülen und Sulfat (Ullerstam et al. 2002) auf der Saharastaub-Oberfläche zugeordnet. Die Bande bei 870 cm⁻¹ stammt von Sulfit-Molekülen auf der Saharastaub-Oberfläche (Datta et al. 1985, Goodman et al. 2001a, Zhang et al. 2006).

3.4 Reaktionsmechanismus der Reaktion von SO₂ mit α-Fe₂O₃

Die Ergebnisse der Untersuchung der zeitabhängigen Aufnahme von SO₂ mit α-Fe₂O₃ in der Knudsen-Zelle unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen (vgl. Kapitel 3.2) und aus den Produktstudien (vgl. Kapitel 3.3) lassen sich im folgenden Reaktionsmechanismus zusammenfassen.

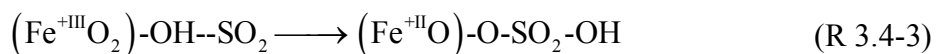
Während der Reaktion von SO₂ werden die SO₂-Moleküle irreversible an OH-Gruppen als stark gebundenes SO₂ bzw. Sulfit auf der Mineralstaub-Oberfläche adsorbiert. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit den Untersuchungsergebnissen von Karge et al. (1984) und Datta et al. (1985).



Durch diese Reaktion werden reaktive Oberflächenplätze verbraucht und eine vollständige Sättigung der Oberfläche tritt nur nach einer längeren Reaktionszeit, in Übereinstimmung mit einer konstanten Anzahl an reaktiven Oberflächenplätzen, auf.

Die Wasserausbeute von nahezu 100% bei der Reaktion von SO_2 mit den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben die für 20 Stunden bei Zimmertemperatur ($T = 298\text{ K}$) im Vakuum getrocknet wurden spricht dafür, dass das Wasser auf der Oberfläche durch die SO_2 -Moleküle substituiert wird. Bei den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben die drei Stunden bei 550 K unter Vakuum getrocknet wurden, wird ein großer Teil der stark adsorbierten H_2O -Moleküle von der Probenoberfläche entfernt. Dadurch bleibt eine geringere Menge an stark adsorbierten H_2O -Molekülen auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche über, so dass die SO_2 -Moleküle überwiegend mit freien reaktiven Oberflächenplätzen die nicht mit Wasser belegt sind reagieren, so dass die H_2O -Ausbeute geringer ausfällt. Dies steht auch im Einklang mit einer FTIR-Studien von Karge et al. (1984), wo bei niedrigen SO_2 -Konzentrationen die Bildung von Sulfit zusammen mit dem Verlust von Oberflächen-OH-Gruppen beobachtet wurde. Dabei findet eine Wechselwirkung der SO_2 -Moleküle mit sauren freien reaktiven Oberflächenplätzen (OH-Gruppen) statt, wodurch starkes adsorbiertes SO_2 nachgewiesen wurde. Bei höheren SO_2 -Expositionen wurde außerdem auch schwach adsorbiertes SO_2 auf der Oberfläche detektiert. Weiterhin wurde in dieser FTIR-Studie (Karge et al. 1984) beobachtet, dass die gebildeten Sulfit-Gruppen bzw. stark adsorbierten SO_2 -Moleküle nicht durch Wasser substituiert werden können, woraus folgt, das SO_2 , welches mit den gleichen Oberflächenplätzen reagiert, stärker auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gebunden wird als Wasser.

Bei Umgebungsbedingungen ist Fe_2O_3 mit einer Oxidationsstufe +III des Eisens ein stabiles Oxid. FeO mit einer Oxidationsstufe von +II ist erst bei Temperaturen von über 900 K stabil. Wird Fe_2O_3 erhitzt, geht es bei einer Temperatur von 1300 K in Fe_3O_4 , dem gemischten Oxid aus FeO und Fe_2O_3 über (Holleman 1995). Mit zunehmender Temperatur gewinnt also die Oxidationsstufe +II an Stabilität. Eine Reduktion von Eisen bei erhöhter Temperatur kann also durch Sulfit stattfinden, wobei dieses zu Sulfat oxidiert wird. Das gebildete Sulfat ist an der Oberfläche kovalent gebunden, was auch in Untersuchungen von Yamaguchi et al. (1986) beobachtet wurde.



Bei der Bestimmung des initialen Aufnahmekoeffizienten unter gepulsten Gaseinlassbedingungen, wurde der Aufnahmekoeffizient nicht durch die Diffusion von SO_2 in tiefere Probenschichten beeinflusst (vgl. Kapitel 3.1). Bei den zeitabhängigen Untersuchungen der Aufnahme von SO_2 auf Mineralstaub, findet unter kontinuierlichen Einlassbedingungen die Reaktion sowohl auf der Probenoberfläche als auch im Inneren der Probe statt. In diesem Fall diffundiert SO_2 in den Probenkörper hinein, was zu einer Verringerung der effektiven Aufnahmerate führt. Basierend auf der Reaktion (R 3.4-2) kann die Bildung von $(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH--SO}_2$ durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden:

$$\frac{d\{(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH--SO}_2\}}{dt} = k_{\text{ads}} \cdot [\text{SO}_2] \cdot \{(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH}\} \cdot V_{\text{R}} + k_{\text{dif}} \cdot [\text{SO}_2] \cdot \{(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH}\}' \cdot V_{\text{R}} \quad (3.4-1)$$

In dieser Gleichung entspricht k_{ads} der Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten in s^{-1} , $[\text{SO}_2]$ der SO_2 Gaskonzentration in Moleküle cm^{-3} , $\{(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH}\}$ der Anzahl an reaktiven Plätzen auf der Probenoberfläche, V_{R} dem Reaktorvolumen in cm^3 , k_{dif} der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten (bzw. Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante im Probeninneren) in s^{-1} und $\{(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH}\}'$ der Anzahl an reaktiven Oberflächenplätzen im inneren der Probe. Unter der Annahme, dass die relative Änderung in der Gaskonzentration viel langsamer ist, als die relative Änderung der Anzahl der Oberflächenplätze kann die Gaskonzentration als quasistationär angenommen werden. Nach Integration der Gleichung 3.4-1 erhält man:

$$\{(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH--SO}_2\} = \{(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH}\}_0 \cdot (1 - \exp(k_{\text{ads}} \cdot [\text{SO}_2] \cdot V_{\text{R}} \cdot t)) + \{(\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_2)\text{-OH}\}'_0 \cdot (1 - \exp(k_{\text{dif}} \cdot [\text{SO}_2] \cdot V_{\text{R}} \cdot t)) \quad (3.4-2)$$

Dies ist exakt der gleiche mathematische Ausdruck, wie der, der oben für die Auswertung der zeitabhängigen Profile benutzt wurde (Abbildung 3.14). Folgedessen kann der erste Teil der Gleichung als Verlust an SO_2 auf der äußeren Oberfläche der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben und

der zweite Term als Verlust von SO_2 im Probeninneren der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben, welche durch Diffusion bestimmt wird, angesehen werden.

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass SO_2 auf der Mineralstauboberfläche irreversibel adsorbiert wird, wobei limitierte reaktive Oberflächenplätze verbraucht werden. Dabei wird auf der Oberfläche adsorbiertes Wasser durch die aufgenommenen SO_2 -Moleküle substituiert. Mit zunehmender Exposition gegenüber SO_2 -Molekülen verliert die Oberfläche der Mineralstaubpartikel ihre Reaktivität. Durch Wechselwirkung mit atmosphärischen Spurengasen wie Ozon, O_2 und NO_2 werden die stark adsorbierten SO_2 -Moleküle bzw. die gebildeten Sulfit-Moleküle zu Sulfat-Molekülen quantitativ oxidiert. Die Oxidation der SO_2 -Moleküle zu Sulfat-Molekülen auf der Mineralstauboberfläche demonstriert einen potentiellen Weg, dass die Mineralstaubpartikel nach Sättigung der Oberfläche eine weitere Rolle in der Chemie der Atmosphäre spielen. Nachdem die aufgenommenen SO_2 -Moleküle zu Sulfat oxidiert wurden, kann mehr Wasser von den Mineralstaubpartikeln aufgenommen werden als bei Partikeln die kein Sulfat besitzen, da atmosphärische Sulfatpartikel hygroskopisch sind (Zhang et al. 2002). Das gebildete Sulfat verursacht einen Wasserfilm rund um die Partikel, der wiederum mit SO_2 reagieren kann.

4 Atmosphärisch-chemische Bedeutung der untersuchten Reaktionen

Um die Wichtigkeit der untersuchten heterogenen Reaktion in der Atmosphäre einschätzen zu können, wird im Folgenden der Verlust von SO₂ und NO₂ in der Atmosphäre gegen den Verlust auf der Mineralstauboberfläche verglichen.

Die Lebensdauer für den Verbrauch von Molekülen bei einer heterogene Reaktion an Mineral Staub ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\tau = \frac{4}{\gamma \cdot \bar{c} \cdot A} \quad (4-1)$$

Hier ist A die Probenoberfläche des Mineralstaubs pro Kubikmeter Luft [cm²/m³], \bar{c} die mittlere Molekülgeschwindigkeit [m/s] und γ der Aufnahmekoeffizient.

Bei einer Staubkonzentration von 25 µg/m³, was für weite Teile der Erde ein guter Mittelwert ist (Dentener et al. 1996), kann man bei einer Staubbichte von 2,86 g/cm³ (Seisel et al. 2004) ein Staubvolumen von $V = 8,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ pro Kubikmeter Luft berechnen. Betrachtet man die Mineralstaubpartikel als Kugeln mit einem typischen Durchmesser von 3 µm kann aus dem Staubvolumen die reaktive Oberfläche der Aerosolpartikel abgeschätzt werden. Die Anzahl der Mineralstaubpartikel in einem Kubikmeter Luft ergibt sich zu:

$$N_p = \frac{V}{V_p} = \frac{V}{\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi \cdot r^3} = 6,12 \cdot 10^5 \text{ m}^{-3} \quad (4-2)$$

Damit ergibt sich für die Probenoberfläche des Mineralstaubs pro Kubikmeter Luft:

$$A = A_{\text{Kugel}} \cdot N_p = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N_p = 0,173 \text{ cm}^2 \text{ m}^{-3} \quad (4-3)$$

Mit Hilfe des in dieser Arbeit bestimmten initialen Aufnahmekoeffizienten von SO₂ auf Saharastaub von $\gamma = 7,4 \cdot 10^{-2}$ und einer mittleren Molekülgeschwindigkeit von $\bar{c}(\text{SO}_2) =$

314 m/s (bei $T = 298 \text{ K}$) ergibt sich eine Lebensdauer von $\tau = 2,8 \text{ h}$ für SO_2 in der Atmosphäre.

Die Lebensdauer von SO_2 bei der Reaktion mit OH-Radikalen in der Gasphase beträgt bei einer OH Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{OH}} = 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einer OH-Konzentration von $[\text{OH}] = 2 \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3$ (12 h Tagesdurchschnitt) rund 13 Tage (Finlayson-Pitts 2000).

Die Anzahl $N(\text{SO}_2)$ der auf dem Staub aufgenommenen SO_2 -Moleküle während einer gegebenen Reaktionszeit ist gegeben durch:

$$N(\text{SO}_2) = \frac{1}{\tau} \cdot [\text{SO}_2] \cdot t \quad (4-4)$$

Für eine SO_2 -Konzentration von 5 ppb ($1,34 \cdot 10^{17} \text{ Moleküle/m}^3$) und eine Lebensdauer des Mineralstaubs in der Atmosphäre von $t = 13$ Tagen, ergibt sich ein Wert von $N(\text{SO}_2) = 1,51 \cdot 10^{19} \text{ Moleküle/m}^3$. Damit entsteht nach 13 Tagen eine SO_2 -Konzentration von $1607 \mu\text{g/m}^3$. Das entspricht der maximalen Menge an SO_2 die auf Mineralstaubpartikel aufgenommen werden kann, da hier der initiale geometrische Aufnahmekoeffizient verwendet wurde und die Sättigung der Mineralstauboberfläche und die Diffusion von SO_2 -Molekülen in Poren nicht weiter berücksichtigt wird. Unter Verwendung des Aufnahmekoeffizienten von SO_2 bezogen auf die BET-Oberfläche des Mineralstaubs von $\gamma_{\text{BET}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ erhält man unter gleichen Bedingungen eine Lebensdauer von $\tau = 2557 \text{ h}$ für SO_2 in der Atmosphäre. Damit entsteht nach 13 Tagen immer noch eine SO_2 -Konzentration von $2 \mu\text{g/m}^3$ auf Mineralstauboberflächen. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Reaktion von SO_2 mit Mineralstaub eine Senke für Atmosphärisches SO_2 darstellt und in Boxmodellen zur Simulation der Atmosphäre berücksichtigt werden muss.

Für den in dieser Arbeit bestimmten Aufnahmekoeffizienten von NO_2 auf Saharastaub von $\gamma = 1,4 \cdot 10^{-2}$ und einer mittleren Molekülgeschwindigkeit von $\bar{c}(\text{NO}_2) = 370 \text{ m/s}$ (bei $T = 298 \text{ K}$) lässt sich eine Lebensdauer von $\tau = 12,4 \text{ h}$ für NO_2 in der Atmosphäre berechnen. Für eine NO_2 -Konzentration von 5 ppb ($1,34 \cdot 10^{17} \text{ Moleküle/m}^3$) und eine Lebensdauer des Mineralstaubs in der Atmosphäre von $t = 13$ Tagen ergibt sich ein Wert von $N(\text{NO}_2) = 3,37 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle/m}^3$. Damit entsteht nach 13 Tagen eine NO_2 -Konzentration von $223 \mu\text{g/m}^3$. Das ist die maximale Menge an NO_2 die aufgenommen

werden kann, da hier der initiale geometrische Aufnahmekoeffizient verwendet wurde und die Sättigung der Mineralstauboberfläche und die Diffusion von NO_2 -Molekülen in Poren nicht weiter berücksichtigt wird. Unter Verwendung des Aufnahmekoeffizienten von NO_2 bezogen auf die BET-Oberfläche von $\gamma_{\text{BET}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ erhält man unter gleichen Bedingungen eine Lebensdauer von $\tau = 482$ Tage für NO_2 in der Atmosphäre. Damit entsteht nach 13 Tagen immer noch eine NO_2 -Konzentration von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dies zeigt, dass die Reaktion von NO_2 mit Mineralstaub eine Senke für Atmosphärisches NO_2 darstellt und in Boxmodellen zur Simulation der Atmosphäre berücksichtigt werden muss.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die heterogenen Reaktionen der atmosphärischen Spurengase Schwefeldioxid (SO_2) und Stickstoffdioxid (NO_2) mit Saharastaub und Eisen(III)oxid, als Modellsustanzen atmosphärischer mineralischer Partikel untersucht.

Die initialen Aufnahmekoeffizienten, ein wichtiger Parameter für atmosphärische Modellstudien, der untersuchten heterogenen Reaktionen, wurden in einer Knudsen-Zelle unter gepulsten Gaseinlassbedingungen ermittelt. Die gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten sind sowohl unabhängig von der Konzentration in der Gasphase, als auch unabhängig von der Reaktionstemperatur auf der Probenoberfläche. Eine Abhängigkeit des initialen Aufnahmekoeffizienten zeigt sich, wenn die zu untersuchenden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen unter Vakuum getrocknet werden.

Tabelle 5.1: Übersicht der gemessenen initialen Aufnahmekoeffizienten

Reaktion	initialer Aufnahmekoeffizient ¹⁾	Konzentration ²⁾ [Moleküle/cm ³]
$\text{SO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (298 K getrocknet)	$(8,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-2}$	$(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$
$\text{SO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (550 K getrocknet)	$(6,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$	$(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$
$\text{SO}_2 + \text{Saharastaub}$ (298 K getrocknet)	$(7,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$
$\text{SO}_2 + \text{Saharastaub}$ (550 K getrocknet)	$(5,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$
$\text{NO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ³⁾ (298 K getrocknet)	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$
$\text{NO}_2 + \text{Saharastaub}$ (298 K getrocknet)	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$

1) unabhängig von der Probenmasse

2) konstante Konzentration, bei der die Massenabhängigkeit untersucht wurde

3) Keil (2002)

Um den zeitlichen Verlauf der Aufnahme der Gasmoleküle an der Probenoberfläche zu verfolgen, wurden die heterogenen Reaktionen unter kontinuierlichen Gaseinlassbedingungen in einer Knudsen-Zelle und die Bildung von Produkten in der Gasphase untersucht.

Für die Anzahl der adsorbierten SO_2 -Moleküle auf der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ergab sich ein Grenzwert von $A_1 = (4,3 \pm 1,5) \cdot 10^{17}$ Moleküle für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben die bei 298K getrocknet wurden und ein Grenzwert von $A_1 = (3,8 \pm 0,6) \cdot 10^{17}$ Moleküle für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Proben die bei 550K getrocknet wurden.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die heterogene Reaktion aus Adsorption an freien reaktiven Oberflächenplätzen auf der Probenoberfläche und Diffusion in tiefere Probenschichten besteht. Beide Geschwindigkeitskonstanten wurden durch eine mono- bzw. biexponentielle Anpassung der Messungen ermittelt. Für die α -Fe₂O₃-Proben, die bei 298 K getrocknet wurden, ergab sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Adsorption von $k_1 = (1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, und für die α -Fe₂O₃-Proben, die bei 550 K getrocknet wurden ergab sich ein Wert von $k_1 = (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Diffusion ergab sich ein Wert von $k_2 = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Diese ist unabhängig von der Trocknungstemperatur der α -Fe₂O₃-Proben.

Weiterhin wurde keine signifikante Temperaturabhängigkeit des zeitlichen Reaktionsverlaufs ermittelt.

Der Anteil an desorbierenden SO₂-Molekülen beträgt $(3,6 \pm 0,7)\%$. Die Ausbeute an desorbierten SO₂-Molekülen ist unabhängig von der Expositionsdauer der α -Fe₂O₃-Proben gegenüber den SO₂-Molekülen in der Gasphase und ebenfalls unabhängig von der α -Fe₂O₃-Probenmasse. Bei den α -Fe₂O₃-Proben, die bei 550 K getrocknet wurden, ist die Anzahl an desorbierten SO₂-Molekülen nicht signifikant höher als bei den Proben, die bei 298 K getrocknet wurden. Diese relativ geringe Ausbeute an desorbierten SO₂-Molekülen lässt auf einen irreversiblen Prozess der Aufnahme von SO₂-Molekülen auf die α -Fe₂O₃-Oberfläche schließen.

Für die Ausbeute von Wasser in der Gasphase ergab sich für die α -Fe₂O₃-Proben, die 20 Stunden bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) getrocknet wurden, ein Wert von $95 \pm 5\%$. Dass bedeutet, dass pro adsorbiertes SO₂-Molekül auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche ein H₂O-Molekül in die Gasphase freigesetzt wird. Die reaktiven freien Oberflächenplätze sind mit H₂O-Molekülen belegt, und es findet eine Substitution der Wassermoleküle mit den SO₂-Molekülen statt. Bei den α -Fe₂O₃-Proben, die drei Stunden bei 550 K unter Vakuum getrocknet wurden, ist die Wasser Ausbeute viel geringer und beträgt $26 \pm 3\%$.

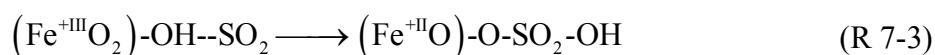
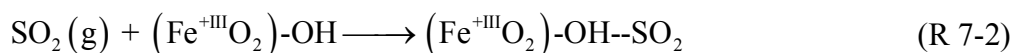
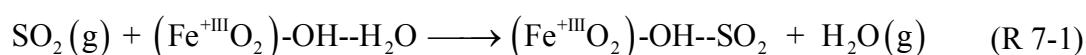
Durch ionenchromatographische Analysen der reagierten Proben konnte eine Korrelation der aus der Gasphase verbrauchten Moleküle mit den auf der Oberfläche nachgewiesenen Molekülen erstellt werden. Dabei zeigte sich, dass die nachgewiesenen Sulfat-Ionen nicht als primäres Reaktionsprodukt auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche gebildet werden. Eher stellen stark adsorbierte SO₂-Moleküle oder SO₃²⁻-Ionen die primären Produkte dar, welche durch

die Probenvorbereitung für die ionenchromatographische Analyse zu Sulfat-Ionen weiter reagieren. Um zu klären, inwieweit die Sulfit- und Sulfat-Ionen auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche während der Reaktion mit den SO₂-Molekülen oder erst beim Lösen in Wasser entstehen, wurde die Reaktion von SO₂ mit α -Fe₂O₃ mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie untersucht.

Durch die Aufnahme von DRIFT-Spektren konnten die während der Reaktion auf der Oberfläche gebildeten Moleküle qualitativ identifiziert werden.

Während der kontinuierlichen Zufuhr von SO₂ in die Reaktionszelle wurden adsorbierte SO₂-Molekülen auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche beobachtet. Während der Reaktion von SO₂ mit α -Fe₂O₃ wurde die Bildung von Sulfat auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 550 K beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei der Untersuchung der Reaktion von SO₂ mit α -Fe₂O₃ in der Knudsen-Zelle bei Zimmertemperatur (T = 298 K) kein Sulfat auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche während der Reaktion gebildet wird. Während der Reaktion von SO₂ mit α -Fe₂O₃ bildet sich nur stark adsorbiertes SO₂ und Sulfit auf der α -Fe₂O₃-Oberfläche. Erst wenn die α -Fe₂O₃-Proben zur Analyse im Ionenchromatographen in Wasser gelöst werden, werden die adsorbierten SO₂-Moleküle zu Sulfat aufoxidiert.

Aus den vorgenannten Ergebnissen wurde folgender Reaktionsmechanismus formuliert.



Eine Abschätzung der chemischen Bedeutung für die Chemie in der Atmosphäre der untersuchten heterogenen Reaktionen hat ergeben, dass die Reaktionen von SO₂ und NO₂ auf Mineralstaub auf globaler Ebene eine wichtige Senke darstellen und in Boxmodellen zur Simulation der Atmosphäre berücksichtigt werden müssen.

6 Literatur

- Adams J W, Rodriguez D und Cox R A (2005) The uptake of SO₂ on Saharan dust: a flow tube study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2679-2689.
- Aguzzi A und Rossi M (1999) The Kinetics of the Heterogeneous Reaction of BrONO₂ with Solid Alkali Halides at Ambient Temperature. A Comparison with the Interaction of ClONO₂ on NaCl and KBr, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(18), 4337-4346.
- Akhter M, Chughtai A und Smith D (1991) Spectroscopic studies of oxidized soots, *Applied Spectroscopy*, 45(4), 653-665.
- Ammann M und Pöschl U (2007) Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions – Part 2: Exemplary practical applications and numerical simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 6025-6045.
- Atkins P W (1996) *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH: Weinheim, 2. Auflage.
- Baltrusaitis J, Cwiertny D M und Grassian V H (2007) Surface Reactions of Sulfur Dioxide on Goethite and Hematite Particles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 5542-5554.
- Barth T, Seim M, Christy A A und Kvalheim O M (1995) Maturity trends in asphaltenes from pyrolysed source rocks and natural coals – multivariate modelling of diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectra, *Organic Geochemistry*, 23(2), 139-158.
- Bauer S E, Balkanski Y, Schulz M, Hauglustaine D A und Dentener F D (2004) Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109 (D2), 1-17.
- Bian H S und Zender C S (2003) Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108 (D21), doi:10.1029/2002JD003143.
- Bliefert C (1997) *Umweltchemie*, Wiley-VCH : Weinheim, 2. Auflage.

- Börensén C, Kirchner U, Scheer V, Vogt R und Zellner R (2000) Mechanism and kinetics of the reactions of NO_2 or HNO_3 with alumina as a mineral dust model compound, *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (21), 5036-5045.
- Brasseur G P, Orlando J J und Tyndall G S (1999) *Atmospheric chemistry and global change*, Oxford University Press, New York.
- Bradshaw J, Davis D, Grodzinsky G, Smyth S, Newell R, Sandholm S und Liu S (2000) Observed Distributions of Nitrogen Oxides in the remote free troposphere from the NASA Global Tropospheric Experiment Programs, *Review of Geophysics*, 38, 61–116.
- Caloz F, Fenter F F, Tabor K D und Rossi M J (1997) Design and construction of a Knudsen-cell reactor for the study of heterogeneous reactions over the temperature range 130-750 K: Performances and limitations, *Review of Scientific Instruments*, 68, 3172-3179.
- Caloz F, Seisel S, Fenter F und Rossi M (1998) Reactivity of BrNO_2 and ClNO_2 with solid alkali salt substrates, *Journal of Physical Chemistry A*, 102(38), 7470-7479.
- Carlos-Cuellar S, Li P, Christensen A P, Krueger B J, Burrichter C und Grassian V H (2003) Heterogeneous uptake kinetics of volatile organic compounds on oxide surfaces using a Knudsen cell reactor: Adsorption of acetic acid, formaldehyde, and methanol on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and SiO_2 , *Journal of Physical Chemistry A*, 107(21), 4250-4261.
- Carmichael G R, Zhang Y, Chen L L, Hong M S und Ueda H (1996) Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, **30**, 2407-2416.
- Cater E D (1979) The effusion method at age 69: current state of the art. In: *Proceedings of the 10th Materials Research Symposium on Characterisation of High Temperature Vapors and Gases*, Hastie J. W., National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, USA, Special Publication, 561/1, 3-38.
- Charlson R J, Schwartz S E, Hales J M, Cess R D, Coakley Jr J A, Hansen J E und Hofman D J (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science* 255, 423-430.

- Datta A, Cavell R G, Tower R W und George Z M (1985) Claus Catalysis. 1. Adsorption of SO₂ on the Alumina Catalyst Studied by FTIR and Electron-Paramagnetic-Res Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry*, 89, 443.
- Dentener F F, Carmichael G R, Zhang Y, Lelieveld J und Crutzen P J (1996) Role of mineral dust as a reactive surface in the global troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 101, 22869-22889.
- DeMore W B, Sander S P, Golden D M, Hampson R F, Kurylo P J, Howard C J, Ravishankara A R, Kolb C E und Molina M J (1997) Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling, No 12, Pasadena, CA, Jet Propulsion Laboratory.
- Desboeufs K, Remi L, Francoise V und Sylvain Ch (1999) The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D17), 21287-21299.
- Duce R A (1995), in: *Aerosols forcing of climate*, Charlson R J und Heintzenberg J, Wiley, New York, S. 43-72.
- Fenter F F, Caloz F und Rossi M J (1996) Uptake on Salt, With a Systematic Study of the Role of Surface Presentation (for N₂O₅ and HNO₃), *Journal of Physical Chemistry*, 100, 1008-1019.
- Finlayson-Pitts B J und Pitts Jr J N (1986) *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental technique*, John Wiley & Sons: New York.
- Finlayson-Pitts B J und Pitts Jr J N (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere – Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, New York.
- Frinak E K, Wermeille S J, Mashburn C D, Tolbert M A und Pursell C J (2004) Heterogeneous reaction of gaseous nitric acid on gamma-phase iron(III)oxide, *Journal of Physical Chemistry A*, 108(9), 1560-1566.
- Fu H B, Wang X, Wu H B, Yin Y und Chen J (2007) Heterogeneous Uptake and Oxidation of SO₂ on Iron Oxides, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 6077-6085.
- Fuller M P und Griffiths P R (1978) Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry, *Analytische Chemie*, 50, 1906-1910.

- Fuller E L Jr, Smyrl N R und Howell R L (1985) Chemistry and Structure of Fuels: Reaction Monitoring with Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy, in: Chemical, Biological and Industrial Applications of Infrared Spectroscopy (Ed.: Durig, J. R.) Wiley & Sons, New York, 215-252.
- Galy-Lacaux C, Carmichael G R, Song C H, Lacaux J P, Al Ourabi H und Modi A I (2001) Heterogeneous processes involving nitrogenous compounds in Saharan dust inferred from measurements and model calculations, *Journal of Geophysical Research*, 106, 12559-12578.
- Gard E E, Kleman M J, Gross D S, Hughes L S, Allen J O, Morrical B D, Fergenson D P, Deines T, Gälli M E, Johnson R J, Cass G R und Prather K A (1998) Direct observation of heterogeneous chemistry in the atmosphere, *Science*, 279, 1184–1187.
- Gatz D F und Prospero J M (1996) A large silicon-aluminum aerosol plume in central Illinois: North African desert dust? *Atmospheric Environment* 30 (22), 3789-3799.
- Georgii H W und Warneck P (1999) Chemistry of the tropospheric aerosol and of clouds, in *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Springer Verlag, Darmstadt, New York.
- Golden D, Spokes G M und Benson S W (1973) Pyrolyse bei sehr kleinem Druck (VLPP): eine vielseitige kinetische Methode, *Angewandte Chemie*, 14, 602-614.
- Gomes L und Gilette D (1993) A comparison of characteristics of aerosol from dust storms in Central Asia with soil-derived dust from other regions, *Atmospheric Environment, Part A: General Topics*, 27A(16), 2539-2544.
- Goodman A L, Underwood G M und Grassian V H (2000) A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105 (D23), 29053-29064.
- Goodman A L, Li P, Usher C und Grassian V H (2001a) Heterogeneous Uptake of Sulfur Dioxide on Aluminum and Magnesium Oxide Particles, *Journal of Physical Chemistry A*, 105(25), 6109-6120.
- Goodman A L, Bernard E T und Grassian V H (2001b) Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: Enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water, *Journal of Physical Chemistry A*, 105(26), 6443-6457.

- Guelle W (1998) Comparison of global simulations of ^{210}Pb and Saharan aerosols to surface and satellite observations, Dissertation, Paris University.
- Hanisch F und Crowley J N (2001) Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al_2O_3 , CaCO_3 , and atmospheric dust samples: A Knudsen cell study, *Journal of Physical Chemistry A*, 105(13), 3096-3106.
- Hanisch F und Crowley J N (2003a) Heterogeneous Reactivity of NO and HNO_3 on Mineral Dust in the Presence of Ozone, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(5), 883-887.
- Hanisch F und Crowley J N (2003b) Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 119-130.
- Hanke M, Umann B, Uecker J, Arnold F und Bunz H (2003) Atmospheric measurements of gas-phase HNO_3 and SO_2 using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Monte Cimone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 417-436.
- Harrick Scientific Corporation, Gerätebeschreibungen, Ossining, New York, USA.
- Harris E, Sinha B, Foley S, Crowley J N, Borrmann S und Hoppe P (2012) Sulfur isotope fractionation during heterogeneous oxidation of SO_2 on mineral dust, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12, 2303-2353.
- Herman J R, Bhartia P K, Torres O, Hsu C, Seftor C und Celarier E (1997) Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102 (D14), 16911-16922.
- Hernandez M (1996) Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas, *Reports on polar research*, 184
- Hesse M, Meier H und Zeeh B (1995) *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- Holleman A F, Wiberg E und Wiberg N (1995) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 101. Auflage.
- Hughes L S, Allen J O, Kleeman M J, Johnson R J, Cass G R, Gard E E, Gross D S, Gälli M E, Morrical B D, Fergenson D P, Dienes T, Noble C A, Liu D-Y, Silva P J und

- Prather K A (199) The size and composition distribution of atmospheric particles in Southern California, *Environmental Science and Technology*, 33, 3506–3515.
- Husar R B, Prospero J M und Stowe L L (1997) Characterisation of tropospheric aerosols over the oceans with the NOAA advanced very high resolution radiometer optical thickness operational product, *Journal of Geophysical Research*, 102, 16889-16909.
- Huxiong C, Tiantao C, Xingna Y, Jianmin C, Yongfu X, Wen F (2009) Laboratory simulation of SO₂ heterogeneous reactions on hematite surface under different SO₂ concentrations, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1103-1107.
- Jacob D J (2000a) *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press, USA.
- Jacob D J (2000b) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmospheric Environment* 34, 2131-2159.
- Jaenicke R und Schütz L (1978) Comprehensive study of physical and chemical properties of the surface aerosol in the Cape Verde island region, *Journal of Geophysical Research*, 83, 3585-3599.
- Jaenicke R (1993) Tropospheric Aerosols, in: Hobbs, P. V. (Ed.), *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, S. 1-31, Academic Press, San Diego, California.
- Jonas P R und Rhode H (1995) *Climate Change 1994, Kapitel Aerosol*, Cambridge University Press, New York.
- Jordan C E, Dibb J E, Anderson B E und Fuelberg H E (2003) Uptake of nitrate and sulfate on dust aerosols during TRACE-P. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D21), doi:10.1029/2002JD003101.
- Karge H und Dalla Lana I G (1984) IR studies of sulfur dioxide adsorption on a Claus catalyst by selective poisoning of sites, *Journal of Physical Chemistry*, 88 (8), 1538-1543.
- Keil T (2002) *Untersuchung der Aufnahmekoeffizienten von NO₂ auf Mineralstauboberflächen*, Diplomarbeit, Universität Essen.
- Kiehl J T (1999) Solving the Aerosol Puzzle, *Science* 283, 1273-1275.
- Kolb C E, Cox R A, Abbatt J P D, Ammann M, Davis E J, Donaldson D J, Garrett B C, George C, Griffiths T, Hanson D R, Kulmala M, McFiggans G, Pöschl U, Riipinen

- I, Rossi M J, Rudich Y, Wagner P E, Winkler P M, Worsnop D R und Dowd C D O (2010) An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10561-10605.
- Korte E H (1990) Infrarot-Spektroskopie diffus reflektierender Proben, in: *Analytiker Taschenbuch* (Hrsg.: Günzler, H., Bordorf, R., Fresenius, W., Huber, W., Kelker, H., Lüderwald, I., Tölg, G., Wisser, H.) Band 9, 91-123.
- Kortüm G (1969) *Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications*, Springer Verlag, Berlin, New York.
- Kouyoumdjian H und Saliba N A (2006) Mass concentration and ion composition of coarse and fine particles in an urban area in Beirut: effect of calcium carbonate on the absorption of nitric and sulfuric acids and the depletion of chloride, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1865-1877.
- Kubelka P und Munk F (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift für technische Physik*, 12, 593-601.
- Laskin, A, Iedema M J, Ichkovich A, Graber E R, Taraniuk I und Rudich Y (2005) Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles, *Faraday Discussions* 130, 453-468.
- Levin Z, Ganor E und Gladstein V (1996) The effects of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern Mediterranean. *Journal of Applied Meteorologie*, 35, 1511-1523.
- Li P, Perreau K A, Covington E, Song C H, Carmichael G R und Grassian V H (2001) Heterogeneous reactions of volatile organic compounds on oxide particles of the most abundant crustal elements: Surface reactions of acetaldehyde, acetone, and propionaldehyde on SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, and CaO, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106(D6), 5517-5529.
- Li L, Chen Z M, Zhang Y H, Zhu T, Li J L und Ding J (2006) Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2453-2464.
- Liao H, Adams P J, Chung S H, Seinfeld J H, Mickley L J und Jacob D J (2003) Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general

- circulation model, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108 (D1), doi:10.1029/2001JD001620.
- Liao H und Seinfeld J H (2005) Global Impacts of gas-phase chemistry-aerosol interactions on direct radiative forcing by anthropogenic aerosols and ozone, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110 (D18208), doi:10.1029/2005JD005907.
- Liu D-Y, Prather K A und Hering S V (2000) Variations in the Size and Chemical Composition of Nitrate-Containing Particles in Riverside, CA, *Aerosol Science and Technology*, 33, 71-86.
- Lovelock J E, Maggs R und Rasmussen R A (1972) Atmospheric dimethyl sulfide and the worlds natural sulfur cycle, *Nature*, 237, 452–453.
- Michel A E, Usher C R und Grassian V H (2003) Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts, *Atmospheric Environment*, 37(23), 3201-3211.
- Muckenhuber H und Grothe H (2007) A DRIFTS study of the heterogeneous reaction of NO₂ with carbonaceous materials at elevated temperature, *Carbon*, 45(3), 321-329.
- Nist Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database 69 (2008) <http://webbook.nist.gov>.
- Ooki A und Uematsu M (2005) Chemical interactions between mineral dust particles and acid gases during Asian dust events, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110 (D03201), doi:10.1029/2004JD004737.
- Phadnis M J und Carmichael G R (2000) Numerical investigation of the influence of mineral dust on the tropospheric chemistry of East Asia, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 36 (3), 285-323.
- Pöschl U, Rudich Y, Ammann M (2007) Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions – Part 1: General equations, parameters, and terminology, *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5989-6023.
- Prospero J M (1979) Mineral and sea-salt concentrations in various ocean regions, *Journal of Geophysical Research* 84(C2), 725-731.
- Prospero J M, Glaccum R A und Nees R T (1981) Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America, *Nature* 289, 570-572.

- Prospero J M (1999) Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96, 3396-3403.
- Qingxin M, Yongchun L, Chang L, Jinzhu M und Hong H (2012) A case study of Asian dust storm particles: Chemical composition, reactivity to SO₂ and hygroscopic properties, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (1), 62-71.
- Ravishankara A R (1997) Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere, *Science* 276, 1058-1065.
- Reiner T und Arnold F (1993) Laboratory flow reactor measurements of the reaction SO₃ + H₂O + M → H₂SO₄ + M: Implications for gaseous H₂SO₄ and aerosol formation in the plume of jet aircraft, *Geophysical Research Letters*, 20, 2659–2662.
- Reiner T und Arnold F (1994) Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via SO₃ + H₂O + M → H₂SO₄ + M: Measurements of the rate constant and products identification, *Journal of Chemical Physics*, 101, 7399–7407.
- de Reus M, Dentener F, Thomas A, Borrmann S, Ström J und Lelieveld J (2000) Airborne observations of dust aerosol over the North Atlantic Ocean during ACE 2: Indications for heterogeneous ozone destruction, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 105 (D12), 15263-15275.
- Roedel W (2000) *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer Verlag, Berlin.
- Rognon P, Coude-Gaussen G, Revel M, Grousset F und Pedemay P (1996) Holocene Saharan dust deposition on the Cape Verde Islands: Sedimentological and Nd-Sr isotopic evidence, *Sedimentology*, 43(2), 359-366.
- Rosenfeld D, Rudich Y und Lahav R (2001) Desert dust suppressing precipitation: a possible desertification feedback loop, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(11), 5975–5980.
- Savoie D L und Prospero J M (1982) Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 9, 1207-1210.
- Schultz M G, Jacob D J, Bradshaw J D, Sandholm S T, Dibb J E, Talbot R W und Singh H B (2000) Chemical NO_x budget in the upper troposphere over the tropical South Pacific, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105 (D5), 6669-6679.

- Schütz L und Sebert M (1987) Mineral aerosols and source identification, *Journal of Aerosol Science*, 18(1), 1-10.
- Seinfeld J H und Pandis S N (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, Kapitel The ozone budget of the troposphere and the role of NO_x , John Wiley & Sons, New York.
- Seisel S, Börensén C, Vogt R und Zellner R (2004) The heterogeneous reaction of HNO_3 on mineral dust and γ -alumina surfaces: a combined Knudsen cell and DRIFTS study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 5498-5508.
- Seisel S, Börensén C, Vogt R und Zellner R (2005a) Kinetics and mechanism of the uptake of N_2O_5 on mineral dust at 298 K, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3423-3432.
- Seisel S, Pashkova A, Lian Y und Zellner R. (2005b) Water uptake on mineral dust and soot: A fundamental view of the hydrophilicity of atmospheric particles? *Faraday Discussions*, 130, 437-451.
- Seisel S, Keil T, Lian Y und Zellner R (2006) Kinetics of the uptake of SO_2 on mineral oxides: Improved initial uptake coefficients at 298 K from pulsed Knudsen cell experiments, *International Journal of Chemical Kinetics*, 38(4), 242-249.
- Setiabudi A, Makkee M und Moulijn J A (2004) The role of NO_2 and O_2 in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(3), 185-194.
- Sokolik I N und Toon O B (1999) Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D8), 9423-9444.
- Song C H und Carmichael G R (2001) Gas-particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 40 (1), 1-22
- Song C H, Maxwell-Meier K, Weber R J, Kapustin V und Clarke A (2005) Dust composition and mixing state inferred from airborne composition measurements during ACE-Asia C130 Flight #6, *Atmospheric Environment* 39, 359-369.
- Stockwell W und Calvert J (1983) The mechanism of the $\text{HO}-\text{SO}_2$ reaction, *Atmospheric Environment*, 17, 2231-2235.

- Swap R, Garstang M, Greco S, Talbot R und Kållberg P (1992) Saharan Dust in the Amazon Basin, *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 44 (2), 133-149.
- Tabazadeh A, Jacobson M Z, Singh H B, Toon O B, Lin J S, Chatfield R B, Thakur A N, Talbot R W und Dibb J E (1998) Nitric acid scavenging by mineral and biomass burning aerosols, *Geophysical Research Letters*, 25, 4185-4188.
- Tang Y H, Carmichael G R, Kurata G, Uno I, Weber R J, Song C, Guttikunda S K, Woo J, Streets D G, Wei C, Clarke A D, Huebert B und Anderson T L (2004) Impacts of dust on regional tropospheric chemistry during the ACE-Asia experiment: A model study with observations, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109 (D19), doi:10.1029/2003JD003806
- Tegen I und Fung I (1994) Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness, *Journal of Geophysical Research*, 99, 22897-22914.
- Tegen I und Fung I (1995) Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification, *Journal of Geophysical Research*, 100, 18707-18726.
- Uematsu M, Duce R A, Prospero J M, Chen L, Merrill J T, McDonald R L (1983) Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific ocean, *Journal of Geophysical Research*, 88, 5343-5352.
- Ullerstam M, Vogt R, Langer S und Ljungstrom E (2002) The kinetics and mechanism of SO₂ oxidation by O₃ on mineral dust, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(19), 4694-4699.
- Ullerstam M, Johnson S, Vogt R und Ljungstrom E (2003) DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO₂ and NO₂ on mineral dust, *Atmospheric, Chemistry and Physics*, 3, 2043-2051.
- Umann, B, Arnold F, Schaal C, Hanke M, Uecker J, Aufmhoff H, Balkanski Y und Van Dingenen, R (2005) Interaction of mineral dust with gas phase nitric acid and sulfur dioxide during the MINATROC II field campaign: First estimate of the uptake coefficient γ_{HNO_3} from atmospheric data, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 110(D22306), doi:10.1029/2005JD005906.
- Underwood G M, Li P, Usher C R und Grassian V H (2000) Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid

- particle surfaces with a Knudsen cell reactor, *Journal of Physical Chemistry A*, 104(4), 819-829.
- Underwood G M, Song C H, Phadnis M, Carmichael G R und Grassian V H (2001) Heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106(D16), 18055-18066.
- Usher C R, Al-Hosney H, Carlos-Cuellar S und Grassian V H (2002) A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107 (D23), 4713-4721.
- Vogt R und Finlayson-Pitts B (1994) A Diffuse-Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopic (DRIFTS) study of the surface-reaction of NaCl with gaseous NO_2 and HNO_3 , *Journal of Physical Chemistry*, 98(14), 3747-3755.
- Wiberg N, Wiberg E und Hollemann A F (1995) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101. Auflage.
- Yamaguchi T, Jin T und Tanabe K (1986) Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide, *Journal of Physical Chemistry*, 90 (14), 3148-3152.
- Zellner R (1999) *Global Aspects of atmospheric Chemistry*, Topics in Physical Chemistry 6, Guest Editor Zellner R, edited by Baumgärtel H., Grünbein W., Hensel F., Springer Verlag, Darmstadt.
- Zhang X, Zhuang G, Chen J, Wang Y, Wang X, An Z und Zhang J (2006) Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 12588-12596.
- Zhang Y H und Chan C K (2002) Understanding the hygroscopic properties of supersaturated droplets of metal and ammonium sulphate solutions using Raman spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry A*, 106, 285-292.
- Zhang Y, Sunwood Y, Kotamathi V und Carmichael G R (1994) Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation, *Journal of Applied Meteorologie*, 33, 813-824.

7 Anhang

7.1 Publikationsliste

Referierte Publikationen

Sabine Seisel, Yu Lian, Thorsten Keil, Maxim E. Trukhin, and Reinhard Zellner, Kinetics of the Interaction of Water Vapour with Mineral Dust and Soot Surfaces at $T = 298$ K, *Physical Chemistry - Chemical Physics*, 6, 1926-1932, (2004).

Sabine Seisel, Thorsten Keil, Yu Lian, and Reinhard Zellner, Kinetics of the Uptake of SO_2 on Mineral Oxides: Improved Initial Uptake Coefficients at 298 K from Pulsed Knudsen Cell Experiments, *International Journal of Chemical Kinetics*, 38, 242-249, 2006.

Sabine Seisel, Thorsten Keil, and Reinhard Zellner, The Uptake of SO_2 on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Mineral Dust Surfaces in the Temperature Range of 250 to 600 K, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 223, 12, 1477-1495, 2009.

Sonstige Publikationen

Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Laboratory Studies of the Interaction of HNO_3 and H_2O with Soot Surfaces; Proceedings of the European Workshop "Aviation, Aerosols, Contrails and Cirrus Clouds", 140-144, (2000).

Sabine Seisel, Thorsten Keil, and Reinhard Zellner, Laboratory Studies of the Interaction of HNO_3 and H_2O with Soot Surfaces; Proceedings of the EC/EUROTRAC-2 Joint Workshop Lausanne, 229-232, (2000).

Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Interaction of NO and NO_2 with Mineral Dust: A Laboratory Study, *Journal of Aerosol Science*, 32 Suppl. 1, S297-S298, (2001).

Maxim E. Trukhin, Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Laboratory Studies of the Interaction of NO_2 with Soot and Alumina Surfaces, Transport and Chemical Transformation in the Troposphere, Proceedings for the EUROTRAC-2 Symposium 2002, P.M. Midgley, M. Reuther, M. Williams (Eds.), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 2003.

Sabine Seisel, Thorsten Keil, Maxim E. Trukhin, and Reinhard Zellner, Kinetics of the Interaction of Atmospheric Trace Gases with Soot Surfaces, *Combustion and*

Atmospheric Pollution, G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik (Eds.), Torus Press, Moscow, pp. 450-454, 2003.

Vorträge

Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Laboratory Studies of the Uptake of HNO_3 and H_2O on Kerosene Soot Surfaces, EC/Eurotrac-2 Joint Workshop, Lausanne, Switzerland, September 2000.

Sabine Seisel, Yu Lian, Thorsten Keil, Maxim E. Trukhin, and Reinhard Zellner, Hydrophilicity of Atmospheric Particles: A Laboratory Study of the Interaction of Water with Soot and Mineral Dust, CERC3 Young Chemist' Workshop: Atmospheric Chemistry and Particulate Matter, Birkerød, Denmark, June 2002.

Sabine Seisel, Thorsten Keil, Aneta Pashkova, Maxim E. Trukhin, and Reinhard Zellner, Kinetic and Mechanistic Studies of the Uptake of H_2O and NO_y on Soot Surfaces, 17th International Symposium on Gas Kinetics, Essen, Germany, August 2002.

Sabine Seisel, Yu Lian, Thorsten Keil, and Reinhard Zellner, Wechselwirkungen von NO_2 und SO_2 mit Al_2O_3 -Oberflächen, Bunsentagung 2003, Kiel, Germany, May 2003.

Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Untersuchung der Aufnahme von NO_2 und SO_2 auf mineralischen Oberflächen, Bunsentagung 2004, Dresden, Germany, May 2004.

Poster

Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Laboratory Studies of the Interaction of HNO_3 and H_2O with Soot Surfaces, European Workshop "Aviation, Aerosols, Contrails and Cirrus Clouds", Seeheim, Germany, July 2000.

Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Wechselwirkungen von HNO_3 und Wasser mit Kerosin-Ruß-Oberflächen, Jahrestagung 2000 der GdCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, Bayreuth, Germany, October 2000.

Thorsten Keil, Sabine Seisel and Reinhard Zellner, Interaction of NO , NO_2 , and N_2O_5 with Mineral Dust Surfaces, European Aerosol Conference 2001, Leipzig, Germany, September 2001.

Maxim E. Trukhin, Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Laboratory Studies of the Interaction of NO_2 with Soot and Alumina Surfaces, EUROTRAC-2 Symposium 2002, Garmisch-Partenkirchen, Germany, March 2002.

- Sabine Seisel, Yu Lian, Maxim E. Trukhin, Thorsten Keil, and Reinhard Zellner, Wechselwirkungen von H₂O und D₂O mit Modelloberflächen atmosphärischer Aerosole, Bunsentagung 2002, Potsdam, Germany, May 2002.
- Sabine Seisel, Thorsten Keil, Maxim E. Trukhin, Aneta Pashkova, and Reinhard Zellner, Kinetics of the Interaction of Atmospheric Trace Gases with Soot Surfaces, International Symposium on Combustion and Atmospheric Pollution, St. Petersburg, Russia, July 2003.
- Sabine Seisel, Yu Lian, Thorsten Keil, Maxim E. Trukhin, and Reinhard Zellner, The Interaction of Water with Soot and Mineral Dust Surfaces, 81st International Bunsen Discussion Meeting on "Interfacial Water in Chemistry and Biology", Velen, Germany, September 2003.
- Yu Lian, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Kinetik der N₂O₅-Hydrolyse auf Eisoberflächen im Temperaturbereich von 140 K bis 210 K, Bunsentagung 2005, Frankfurt/Main, Germany, May 2005.
- Thorsten Keil, Sabine Seisel, and Reinhard Zellner, Interaction of SO₂ with Mineral Dust Model Surfaces, General Assembly of the European Geosciences Union, Vienna, Austria, April 2006.

7.2 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

7.3 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Untersuchung der heterogenen Reaktionen von SO₂ und NO₂
mit mineralischen Oberflächen ”

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe,
und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität
eingereicht wurde.

Essen, im Dezember 2015

Thorsten Keil

7.4 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Essen auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner, dem mein besonderer Dank für die Bereitstellung dieses interessanten und vielseitigen Themas und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit unter so hervorragenden Arbeitsbedingungen gilt.

Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht danke ich recht herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Ernst-Peter Röth danke ich für die hilfreichen Diskussionen und vielseitigen Gespräche und die Vermittlung bei individuellen Fragestellungen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für Ihre stetige Hilfsbereitschaft, die zu einem überaus freundschaftlichen und kollegialen Arbeitsklima beigetragen hat. Insbesondere gilt mein Dank meiner Betreuerin und Büromitbewohnerin Frau PD Dr. Sabine Seisel für die freundschaftliche und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Den Herren Dirk Gründer und Fritz Stricker sowie den Mitarbeitern der Werkstätten danke ich für die Unterstützung bei der Lösung kleinerer und größerer technischer Probleme.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Catharina Suttikus und meinem Sohn Adrian, meinen Eltern und meinem Bruder für die menschliche Unterstützung und Motivation, die über viele Jahre hinweg bei Problemen jeglicher Art ein offenes Ohr hatten und auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte.